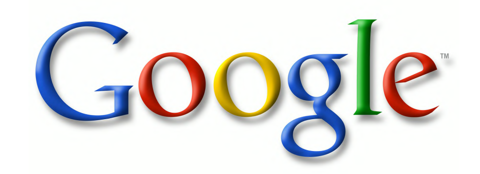




JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

PRIVATDOCENT A. D. UNIVERSITÆT U. LEHRER D. CHEMIE A. D. K. PR. ARTILLERIE- U. INGENIEURSCHULE Z. BERLIN.

JAHRGANG 1841.

ZWEITER BAND.

MIT EINER KUPFERTAFEL.

LEIPZIG 1841.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

PRIVATDOCENT A. D. UNIVERSITÆT U. LEHRER D. CHEMIE A. D. K. PR. ARTILLERIE- U. INGENIEURSCHULE Z. BERLIN.

DREI UND ZWANZIGSTER BAND.

MIT EINER KUPFERTAFEL.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

BERZELIUS, BIEWEND, W. u. R. BRANDES, ELSNER, FRANKENHEIM, FRITZSCHE, v. GLOCKER, HERMANN, LOEWIG, OSANN, PETZHOLDT, SCHROEDER, SCHUBERT, SCHWEIZER, SONDHAUSS, VOGEL, WACKENRODER, WOEHLER.

LEIPZIG 1841.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.


BIBLIOTHECA·BODLEIANA
DOMI NUS ILLU
NA TIO MEA

Inhalt des drei und zwanzigsten Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes und zweites Heft.

Drittes Heft.

Viertes Heft.

Fünftes Heft.

Sechstes Heft.

Siebentes und achtes Heft.

I.

Ueberblick der chemischen Verhältnisse des geistigen Productes der trocknen Destillation des Holzes.

Von

Dr. EDUARD SCHWEIZER.

Seit einer Reihe von Jahren ist der Holzgeist Gegenstand chemischer Forschung gewesen und es haben sich mit dieser interessanten Substanz eine Menge von Chemikern beschäftigt. Die verschiedenen Untersuchungen zeigten aber in ihren Resultaten wesentliche Abweichungen, und erst durch die Arbeiten der neuern Zeit war man im Stande, sich die scheinbaren Widersprüche in den Angaben zu erklären.

Dumas und Péligot *) waren die ersten, welche uns gründlichere Kenntnisse von dem Holzgeiste verschafften. Sie wiesen die Eigenthümlichkeit desselben nach und bestimmten seinen eigenthümlichen chemischen Charakter. Sie legten die Analogie dieses Körpers mit dem Weingeiste dar und führten die Belege dafür auf eine wahrhaft musterhafte Weise durch. Ihre Untersuchungen und Ansichten wurden von anderen Chemikern, wie von Kane **), Gregory ***) etc. vollkommen bestätigt und erweitert.

*) Poggend. Annal. Bd. XXXVI. S. 88.
**) Annal. der Pharm. Bd. XIX. S. 164.
***) Ebend. Bd. XX. S. 239.

So bestimmt sich aber auch durch diese Arbeiten die Eigenthümlichkeit der Substanz herausstellte, mit der Dumas und Péligot operirten, so wenig gaben sie einen Aufschluss über die Natur der Stoffe, mit denen die früheren Untersuchungen gemacht wurden und woher die Verschiedenheiten in den Angaben rührten. Liebig *) analysirte früher einen Holzgeist, der sowohl in seiner Zusammensetzung als seinen Eigenschaften wesentlich verschieden von demjenigen war, dessen sich die französischen Chemiker bedienten. Gmelin **) zeigte endlich, dass der Holzgeist ein Gemenge von verschiedenen Stoffen sein könne, und beinahe zu gleicher Zeit erschien die erste Arbeit ***), die Weidmann in Verbindung mit mir unternahm, welche schon die Methode bezeichnete, diese verschiedenen Körper zu trennen, und die letzteren näher charakterisirte.

Sie zeigte, dass der Holzgeist von Dumas und Péligot oft mit einer veränderlichen Menge einer eigenthümlichen Substanz gemengt vorkommt, welcher wir den Namen Xylit gaben. Wir setzten unsere Arbeiten über diesen Gegenstand längere Zeit fort. Wir entdeckten noch einen eigenthümlichen Körper in dem rohen Holzgeist; wir studirten die Reactionen verschiedener Substanzen auf den eigentlichen Holzgeist und stellten eine Menge von Untersuchungen an, um über die chemische Natur des Xylits und Mesits und die Zersetzungsproducte dieser Körper in's Klare zu kommen. Das Ziel unserer Untersuchungen war, die Masse der gewonnenen Thatsachen durch ein wissenschaftliches Band zu verknüpfen. Es war uns endlich gelungen, die Resultate sämmtlicher Untersuchungen über den Holzgeist in Einklang zu bringen.

Unsere Untersuchungen wurden in verschiedenen Perioden ihrer Entwickelung in vier grossen Abhandlungen †) bekannt gemacht. Die Resultate wurden dargelegt, wie sie gleichsam geschichtlich auf einander folgten; dadurch wurde der Ueberblick über einen Gegenstand, der eine so grosse Ausdehnung

---

*) Poggend. Annal. Bd. XXVII. S. 613.

**) Annal. der Pharm. XXV. S. 47.

***) Poggend. Annal. Bd. XLIII. S. 596.

†) Poggend. Annal. Bd. XLIII. S. 596; Bd. LXIX. S. 135 und S. 323; Bd. L. S. 265.

gewonnen hatte, natürlich etwas erschwert, und ich halte es deshalb nicht für unzweckmässig, eine übersichtliche Darstellung der Resultate dieser Untersuchungen zu geben.

Der Holzspiritus.

Wird die bei der trocknen Destillation von Holz und anderen sauerstoffhaltigen organischen Substanzen erhaltene saure Flüssigkeit, die unreine Holzsäure, der Destillation unterworfen, so geht im Anfange eine spirituöse Flüssigkeit über, welche, je nach der Temperatur und anderen Umständen, unter denen die Zersetzung der ursprünglichen Substanz stattfand, aus verschiedenen eigenthümlichen Verbindungen in verschiedenen Verhältnissen besteht. Dieses rohe Product, welches ich mit Berzelius *) Holzspiritus nennen will, kann ein Gemenge von Wasser, Holzgeist, essigsaurem Holzäther (Mesit von Reichenbach), Xylit, Mesit und brenzlichen Oelen sein. Oft herrschen der Holzgeist und der essigsaure Holzäther vor, oft ist die Menge des Xylits überwiegend, oder es kann im Gegentheile der Fall eintreten, dass letzterer gar nicht oder nur in sehr kleinen Quantitäten vorhanden ist.

Bei der Destillation von Holzspiritus mit Kalk zerlegt sich nach den Angaben von Berzelius **) der essigsaure Holzäther und es bildet sich essigsaurer Kalk und Holzgeist. Auf diese Weise kann man durch wiederholte Destillationen über gebranntem Kalk den essigsauren Holzäther vollständig in Holzgeist überführen. Zugleich bleiben mit dem Kalke die brenzlichen Oele und Wasser zurück; das Destillat ist farblos und färbt sich an der Luft nicht mehr. Wenn dasselbe beim Vermischen mit Wasser keine Trübung mehr giebt, so sind die Rectificationen mit Kalk hinreichend wiederholt worden. Von den Substanzen, die mit dem Kalke zurückblieben, ist das Pyroxanthin von Scanlan isolirt worden, ein gelber krystallinischer Körper, der nach Gregory ***) die Zusammensezzung $C_{21}H_{18}O_4$ hat.

*) Berzelius's Lehrbuch, Bd. VIII. S. 518. 4. Aufl.
**) Ebend. S. 516.
***) Ann. der Pharm. Bd. XXI. S. 143.

Die so erhaltene Flüssigkeit ist nun entweder reiner Holzgeist (Dumas u. Péligot) oder ein Gemenge von Holzgeist, Xylit und Mesit (Weidmann und S.) in verschiedenen Verhältnissen. Ausserdem enthält sie immer noch eine kleine Menge von dem Oele des Holzgeistes von Kane; auch scheint es, dass bisweilen noch kleine Quantitäten anderer Stoffe beigemengt sind.

Der Holzgeist.

Darstellung. Um den Holzgeist aus einem Holzspiritus darzustellen, in welchem er mit Xylit und Mesit gemengt vorkommt, wird sein Verhalten zu Chlorcalcium benutzt. Er hat nämlich die Eigenschaft, mit letzterem eine bestimmte Verbindung einzugehen, welche bei 100° nur wenig zersetzt wird. Zwar bildet auch Xylit mit Chlorcalcium eine Verbindung, und bei der Destillation von Xylit mit Chlorcalcium ist es kaum möglich, bei 100° allen Xylit zu entfernen, obgleich sich die Verbindung schon bei weit niedrigerer Temperatur zu zersetzen beginnt; aber die Verwandtschaft des Holzgeistes zu dem Chlorcalcium ist bedeutend grösser als die des Xylits zu diesem Körper. Wenn man daher ein Gemenge von Holzgeist und Xylit mit so viel Chlorcalcium bei 100° destillirt, als nur hinreichend ist, um den Holzgeist zu binden, so kann man durch die Destillation durchaus allen Xylit entfernen.

Der auf die oben angegebene Weise gereinigte Holzspiritus wird mit geschmolzenem Chlorcalcium gesättigt und das Gemisch nach einiger Zeit im Wasserbade bei 100° der Destillation unterworfen. Xylit und Mesit destilliren über, während der Holzgeist und die kleine Menge des oben erwähnten Oeles mit dem Chlorcalcium zurückbleiben. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis nichts mehr übergeht. Das Destillat kann immer noch Holzgeist enthalten, den man durch wiederholte Destillationen über Chlorcalcium abscheiden kann. Da jedoch, wenn die grösste Menge von Holzgeist durch Chlorcalcium entfernt ist, bei einer folgenden Rectification das Chlorcalcium auch etwas Xylit zurückhält, so können die Rückstände von den letzten Rectificationen nicht mehr zur Darstellung eines reinen Holzgeistes benutzt werden.

Die Verbindung von Chlorcalcium mit Holzgeist wird nun mit Wasser behandelt, welches den letztern ausscheidet, da es

eine grössere Verwandtschaft zum Chlorcalcium hat. Wird nun das Ganze auf dem Wasserbade der Destillation unterworfen, so geht zuerst ganz reiner Holzgeist über, die späteren Portionen enthalten schon Spuren von dem flüchtigen Oele und das zuletzt Uebergehende enthält oft von demselben so viel, dass nach einiger Zeit grosse Tropfen davon auf dem Destillate schwimmen. Der wässrige reine Holzgeist wird durch mehrmalige Rectification über gebranntem Kalk entwässert. — Das flüchtige Oel hat nach Kane *) die Zusammensetzung $C_{20}H_{30}O$. Weiter unten wird noch einmal davon die Rede sein.

Die Analogie des Holzgeistes mit dem Weingeiste.

Es giebt wohl wenige Körper in der organischen Chemie, die eine so grosse Analogie in allen ihren Verhältnissen zeigen wie der Weingeist und der Holzgeist, eine Analogie, deren Aufdeckung von der grössten Wichtigkeit für die organische Chemie in einer Zeit war, als die Kenntnisse und die Ansichten von der Constitution der meisten organischen Körper noch vereinzelt da standen. — Es entstand unter den Chemikern ein grosser Eifer, mehr solche Analogien aufzufinden, welche zeigen, wie sehr die organische Chemie mit der unorganischen im Zusammenhange steht; aber es war Einigen beinahe zu sehr zur Leidenschaft geworden, blos die schöne Classe der Alkohole weiter auszudehnen.

Der Holzgeist steht in ganz gleichem Verhältnisse zu dem Weingeiste wie das Natronhydrat zu dem Kalihydrat, und eben so wie man im voraus von dem letztern auf ersteres schliessen kann, so kann man die Verhältnisse des Holzgeistes voraussagen, wenn man diejenigen des Weingeistes kennt. Jede der verschiedenen Theorien über die Constitution des Weingeistes und seiner Aetherarten passt auch für den Holzgeist, und wenn eine dieser Theorien für den Weingeist die wahre ist, so ist sie es auch für den Holzgeist. Alles, was über die Constitution des Weingeistes und des Aethers gesprochen worden ist, hat auch Bezug auf den Holzgeist und den Holzäther. Die Ansicht, die sich am meisten geltend macht, ist die, nach der

*) Annal. der Pharm. Bd. XIX S 168.

man den Weingeist wie den Holzgeist als Hydrate der organischen Oxyde betrachtet, die sich aus ihnen durch Säuren etc. abscheiden lassen, sich mit Säuren verbinden und aus diesen Verbindungen wieder in dem einen Falle als Weingeist, in dem andern als Holzgeist abgeschieden werden können.

Eine Hauptstütze für die Ansicht, dass der Holzgeist, analog dem Weingeiste, ein Hydrat ist, bildet sein Verhalten zu Kalium. Er entwickelt nämlich mit letzterem, eben so wie der Weingeist, Wasserstoffgas, und es bildet sich eine Verbindung von Holzätherkali mit Holzgeist $= (C_2H_6O + KO) + C_2H_8O_2$.

Zwar hatte Löwig *) früher gefunden, dass bei der Einwirkung von Kalium auf Holzgeist kein Wasserstoffgas entwickelt wird, überhaupt dabei ganz andere Zersetzungserscheinungen eintreten wie beim Weingeist; allein Löwig stellte seine Versuche zu einer Zeit an, als es noch nicht bekannt war, dass der Holzspiritus neben Holzgeist noch Xylit und Mesit enthalten kann, und es ergab sich aus den späteren Untersuchungen dann, dass Löwig keinen Holzgeist, sondern Xylit zu seinen Versuchen angewandt hatte. Nach der ausgesprochenen Ansicht ist der Holzäther das Oxyd des Radicals Methyl, also Methyloxyd $C_2H_6 + O$. Zu den Säuren verhält er sich wie eine Basis; mit starken Basen geht er Verbindungen ein, in denen er gleichsam die Rolle des Hydratwassers übernimmt. Wird er aus seinen Verbindungen durch stärkere Verwandtschaft abgeschieden, so vereinigt er sich im Moment seiner Abscheidung mit 1 At. Wasser zu Holzgeist. Durch blosse Berührung mit Wasser verwandelt er sich nicht in sein Hydrat, in Holzgeist, gleichwie die Hydrate gewisser unorganischer Oxyde auf diese Weise nicht hervorgebracht werden können, sondern nur in dem Momente entstehen, in welchem die Oxyde aus ihren Verbindungen ausgeschieden werden.

In unserer ersten Arbeit über den Holzgeist bestritten Weidmann und ich die von Dumas und Péligot ausgesprochene Ansicht, dass der Holzäther C_2H_6O in den verschiedenen Methylenverbindungen wirklich enthalten sei und dass derselbe in gleicher Beziehung stehe zu dem Holzgeiste wie

---

*) Poggend. Annal. Bd. XLII. S. 399.

der Aether zum Weingeiste. Wir stützten unsere Behauptungen darauf, dass wir nicht im Stande waren, bei der Zersezzung verschiedener Aetherarten des Holzgeistes durch Kali die Bildung von Holzgeist nachzuweisen. Hingegen erhielten wir dabei einen öligen Körper von der Zusammensetzung $C_{20}H_{42}O$ welcher uns zu der Ansicht verleitete, dass das Radical, welches den Verbindungen aus dem Holzgeiste zu Grunde liegt, nicht schon in letzterem existire, sondern erst durch den Einfluss der Säuren auf denselben gebildet werde. In den Verbindungen sei dann z. B. das Hydrat des Methylens von Dumas und Péligot C_2H_4+Aq enthalten; bei der Zersetzung dieser Verbindungen verwandle sich das Methylen C_2H_4 in einen polymeren Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{40}$, der sich im Augenblicke seines Abscheidens mit 1 At. Wasser zu $C_{20}H_{42}O$ (*Paramethylenhydrat*) verbinde.

Als wir aber später bei Versuchen über die Einwirkung des Kali's auf Holzgeist fanden, dass letzterer durch Kali sehr schnell und bedeutend verändert wird, wodurch er sich vom Weingeiste unterscheidet, dass bei dieser Zersetzung eine ölige Substanz entsteht, gelangten wir zu der Vermuthung, dass der ölige Körper, den wir früher bei der Zersetzung der Holzätherverbindungen durch Kali erhielten, nur ein weiteres Zersezzungsproduct des Holzgeistes, also nur ein secundäres Product der Zersetzung sei. Wir stellten natürlich über diesen Gegenstand neue Untersuchungen an und fanden durch dieselben unsere Vermuthung vollkommen bestätigt. Wir wählten zu diesen Versuchen den kleesauren Holzäther, der uns hauptsächlich auch zu unseren früheren Versuchen gedient hatte, und stellten uns denselben in möglichster Reinheit durch blosse Destillation von Holzgeist mit Schwefelsäure dar, ganz auf analoge Weise, wie man nach Bauhof den gewöhnlichen Kleeäther erhält. Die reine Verbindung wurde mit grosser Vorsicht durch verdünnte Kalilösung zersetzt, und es gelang uns in der That, die Bildung des Holzgeistes bei dieser Zersetzung nachzuweisen, indem wir denselben aus der zersetzten Masse mit allen seinen Eigenschaften und von bekannter Zusammensetzung isoliren konnten. Zugleich zeigten wir, wie schnell eine Veränderung des ausgeschiedenen Holzgeistes durch das vorhandene Kali bewirkt wird.

Bei der Zersetzung des essigsauren Holzäthers durch Kalium, auf die ich weiter unten zu sprechen komme, bewiesen wir ebenfalls durch die Analyse die Bildung von Holzgeist.

Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Holzgeist in höherer Temperatur.

Die Bildung des Holzäthers aus dem Holzgeiste durch Schwefelsäure gelingt nach Dumas und Péligot am besten, wenn ein Gemisch von 1 Th. wasserfreiem Holzgeist mit 4 Th. höchst concentrirter Schwefelsäure der Destillation unterworfen wird. Dasselbe geräth bald in's Sieden, wobei eine grosse Menge Holzäthergas entwickelt wird. Nach und nach färbt sich die Masse unter Entwickelung von Kohlensäure und schwefliger Säure braun und zuletzt schwarz, ohne dass sie sich jedoch verdickt, wie es beim Weingeiste, wenn er in gleichen Verhältnissen mit Schwefelsäure behandelt wird, der Fall ist. — Bei der Destillation von 8—10 Th. Schwefelsäure mit 1 Th. Holzgeist tritt als Hauptproduct schwefelsaurer Holzäther auf.

Weidmann und ich gaben in unserer ersten Abhandlung an, dass bei der Destillation von gleichen Theilen Schwefelsäure und Holzgeist unter Entwickelung von schwefliger Säure Methol gebildet werde. In unserer dritten Arbeit wiederholten wir den Versuch mit Holzgeist, von dessen Reinheit wir uns durch die Analyse überzeugt hatten, und fanden, dass derselbe hierbei durchaus zu keiner Bildung von Methol Veranlassung giebt. Im Anfange geht etwas unzersetzter Holzgeist über, es entwickelt sich viel Gas, ohne Zweifel Holzäther, und am Ende erscheint etwas schwefelsaurer Holzäther.

Der Grund, warum wir früher aus dem Holzgeiste Methol erhielten, liegt darin, dass wir einen Holzgeist anwandten, der noch nicht frei von Xylit war. Wir kannten nämlich damals die Schwierigkeiten noch nicht vollständig, die mit der Darstellung von reinem Holzgeist aus einem Holzspiritus verbunden sind, welcher eine bedeutende Menge von Xylit enthält.

In der Folge wird gezeigt werden, dass nur Xylit, Mesit etc. bei der Destillation mit Schwefelsäure Methol liefern können.

Der Umstand, dass wir zu unseren Versuchen über das Verhalten der Schwefelsäure zu Holzgeist xylithaltigen Holzgeist anwandten, erklärt auch die Verschiedenheit zwischen den

Angaben von Dumas und Péligot und den unsrigen, die sich auf diesen Gegenstand beziehen. Wir erhielten nämlich beim Vermischen von 4 Th. Schwefelsäure mit 1 Th. Holzgeist eine dunkelbraune Masse, die eine dickflüssige Consistenz annahm. Bei der Destillation dieser Mischung fand starkes Aufblähen statt, es wurde eine grosse Menge schwefligsaures Gas entwickelt und man erhielt ein Destillat, das sich in 2 Schichten schied, von denen die obere wässrige eine bedeutende Menge Essigsäure enthielt, während die untere ölige ein Gemenge von essigsaurem und von schwefelsaurem Holzäther war, in welchem die Menge des erstern über die des letztern bedeutend vorherrschte. — Bei der Destillation von 1 Theil Holzgeist mit 10 Th. Schwefelsäure erhielten wir die gleichen Producte, es hatte sich aber dabei eine weit beträchtlichere Menge von der schwefelsauren Verbindung gebildet. Am Ende blieb bei diesen Destillationen stets eine schwarze kohlige Masse zurück.

Der Xylit zeigt unter denselben Verhältnissen beinahe dasselbe Verhalten zur Schwefelsäure, wie wir es hier beim Holzgeiste gefunden hatten. Beim Vermischen von Xylit mit Schwefelsäure findet sogleich eine schwarzbraune Färbung statt und es bildet sich eine bedeutende Menge eines braunen Harzes, welche die Masse dickflüssig macht. Die Bildung dieses Harzes rührt, wie ich später zeigen werde, von einer schnell erfolgenden weitern Zersetzung des Xylits her. Ferner werden wir sehen, wie leicht bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Xylit dieser in essigsauren Holzäther übergeführt werden kann, wie leicht sich dabei eine bedeutende Quantität Essigsäure erzeugt. Der Holzgeist zeigt in seinem Verhalten zu Schwefelsäure in höherer Temperatur wesentliche Verschiedenheiten von dem Weingeiste.

Bei der Destillation von 1 Th. Weingeist mit 4 Th. Schwefelsäure bildet sich zuerst Aether und Weinöl; wenn die Temperatur auf 200° gestiegen ist, so entwickelt sich viel ölbildendes Gas. In einem dritten Stadium der Zersetzung bildet sich unter Entwickelung von schwefliger Säure die von Erdmann *) untersuchte schwarze Substanz.

---

*) Dies. Journ. Bd. XXI. S. 291.

Unter denselben Verhältnissen liefert der Holzgeist keine dem Weinöl und dem ölbildenden Gase analogen Körper, es wird hauptsächlich blos Holzäthergas gebildet; zuletzt entstehen jedoch unter Entwickelung von Kohlensäure und schwefliger Säure ebenfalls nicht flüchtige schwarzgefärbte Zersetzungsproducte. Selbst bei der Destillation einer grossen Menge Schwefelsäure mit Holzgeist wird kein Kohlenwasserstoff abgeschieden, sondern es bildet sich dabei in grosser Menge die neutrale Verbindung der Schwefelsäure mit Holzäther.

Warum bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Holzgeist in dem einen Falle hauptsächlich Holzäthergas, in dem andern grösstentheils schwefelsaurer Holzäther gebildet wird, ist schwierig mit Bestimmtheit zu erklären, so lange man keine Beobachtungen über die Temperatur und andere Verhältnisse besitzt, bei denen die Bildung dieser Körper besonders vor sich geht.

Es ist wahrscheinlich, dass eine höhere Temperatur zur Entstehung des schwefelsauren Holzäthers erforderlich ist, als die ist, bei welcher die Bildung des Holzäthers stattfindet. Das Bestreben des letztern, als Gas zu entweichen, überwiegt bei niedrigerer Temperatur seine Neigung, sich mit Schwefelsäure zu einem ziemlich schwerflüchtigen Körper zu verbinden. Dumas und Péligot zeigten, dass die Gemenge von Holzgeist und Schwefelsäure in den Verhältnissen, welche sie als die vortheilhaftesten zur Darstellung des Holzäthers und des schwefelsauren Holzäthers vorschlagen, vorzüglich den einen oder andern dieser Körper liefern, wenn das Sieden der Flüssigkeit beginnt. Ein Gemisch von 4 Th. Schwefelsäure mit 1 Theil Holzgeist geräth jedenfalls bei einer niedrigern Temperatur in's Sieden als das Gemenge von 1 Th. Holzgeist mit 10 Theilen Schwefelsäure. Der Siedepunct des erstern scheint die zur Hervorbringung des Holzäthers geeignete Temperatur zu sein. Ohne Zweifel könnte man durch Fixirung dieser Temperatur auf ähnliche Weise wie bei der Darstellung des gewöhnlichen Aethers eine grosse Menge von Holzgeist in Holzäther überführen, ohne dass dabei schwefelsaurer Holzäther gebildet würde.

Erhöht sich aber die Temperatur bis ungefähr zu dem Puncte, bei welchem ein Gemenge von 1 Th. Holzgeist mit 10 Th. Schwefelsäure siedet, so tritt nun die Neigung des Holz-

äthers hervor, mit Schwefelsäure den schwefelsauren Holzäther zu erzeugen.

Die Temperatur, bei welcher die Bildung dieses Körpers beginnt, ist wohl in gewisser Beziehung mit derjenigen zu vergleichen, bei der die Entwickelung des ölbildenden Gases aus dem Weingeiste ihren Anfang nimmt. Dass aus dem Holzgeiste durch den Einfluss der Schwefelsäure kein dem ölbildenden Gase analoger Körper entsteht, hat seine Hauptursache darin, dass unter den Umständen, unter denen die Bildung eines solchen Kohlenwasserstoffes möglich wäre, das Vermögen des Holzäthers auftritt, sich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Holzäther zu verbinden.

Ueber die Einwirkung des Chlors auf Holzgeist.

Kane *) studirte zuerst das Verhalten des Holzgeistes zu Chlor etwas näher. Nach seinen Angaben ist die gegenseitige Einwirkung dieser Körper mit sehr grosser Heftigkeit verbunden; es entstehen im Anfange oft Explosionen, welche durch gleichzeitige Mitwirkung von Licht begünstigt werden. Das Endproduct der Zersetzung, die mit Entwickelung einer grossen Menge Salzsäure begleitet ist, ist ein ölartiger schwerer Körper, über dem eine stark saure wässrige Flüssigkeit schwimmt. Diese ölartige Substanz ist das Chloral des Holzgeistes, das nach Kane die Zusammensetzung $C_6H_4O_2Cl_6$ hat. Mit Kali behandelt, soll dasselbe ameisensaures Kali bilden und einen ölartigen Körper, der einigermaassen Aehnlichkeit mit Chloroform hat, jedoch von Kane nicht näher untersucht worden ist. Berzelius **) spricht es als eine Hypothese aus, dass man das Holzgeistchloral, analog dem Weingeistchloral, als eine Verbindung von 1 At. Succinyl-Chlorid $C_4H_4Cl_2$ mit 2 Atomen Chlorkohlenoxyd $C_2Cl_4O_2 = C_6H_4Cl_6O_2$ betrachten könne.

Weidmann und ich kündeten in unserer letzten Abhandlung eine Untersuchung an, die wir über die Einwirkung von Chlor auf Holzgeist und Xylit vorgenommen haben. Die Publi-

*) Annal. der Pharm. Bd. XIX. S. 174.

**) Berzelius's Lehrbuch, Bd. VIII. S. 552.

cation dieser Arbeit ist bis jetzt wegen Krankheit meines Freundes unterblieben; dennoch will ich hier die Resultate, die wir gefunden haben, in der Kürze andeuten.

Unsere Erfahrungen über die Einwirkung des Chlors auf Holzgeist widersprechen einigermaassen den Angaben von Kane über diesen Gegenstand. Wir sind jedoch nicht im Stande, mit Gewissheit die Verschiedenheiten in den Resultaten zu erklären.

Wir leiteten vollkommen trocknes Chlorgas im Schatten durch wasserfreien Holzgeist, von dessen Reinheit wir uns durch die Analyse vorher überzeugt hatten. Das Chlor wurde im Anfange lebhaft absorbirt, es entwickelte sich Wärme, allein Entzündung oder kleine Explosionen fanden nicht statt. Wir konnten sogar ohne Gefahr die Einwirkung durch mässige Wärme unterstüzzen. Als bei einem Versuche aber zufällig einmal die directen Sonnenstrahlen auf den Apparat fielen, entstand eine Explosion

Diese Beobachtungen über die erste Einwirkung stehen. gleichsam in der Mitte zwischen denen von Kane und denen von Dumas und Péligot, nach welchen letzteren das Chlor nur langsam und schwer auf Holzgeist einwirkt. Beiläufig will ich bemerken, dass wir unsere Versuche im Winter anstellten.

Gegen das Ende der Reaction erhitzten wir die Flüssigkeit, die sich in 2 Schichten getrennt hatte, fortwährend und fuhren mit dem Durchleiten des Chlors so lange fort, bis wir durchaus überzeugt waren, dass nichts mehr absorbirt wurde.

Die obere wässrige Schicht war nichts als eine concentrirte Auflösung von Salzsäure und Chlor in Wasser. Die untere ölige, welche ungefähr $\frac{1}{5}$ des angewandten Holzgeistes betrug, wurde durch Waschen mit Wasser von anhängendem Chlor und von Salzsäure gereinigt und durch Chlorcalcium vollständig entwässert.

Das so erhaltene Chloral zeigte einen stechenden, zu Thränen reizenden Geruch und einen beissenden Geschmack. Es hatte eine schwach gelbliche Farbe und war bedeutend schwerer als Wasser. Seine Zusammensetzung fanden wir in 100 Theilen = C 24,16, H 2,71, O 13,69, Cl 59,44.

Durch Waschen mit einer Lösung von kohlensaurem Kali veränderte es sich nicht in seiner Zusammensetzung. Bei der Destillation mit Wasser ging die grösste Menge des Chlorals farblos über. Das zuletzt Uebergegangene war etwas gelblich gefärbt und zurück blieb nur eine sehr geringe Menge eines gelben harzigen Körpers. Die erste farblose Portion der De-

stillation zeigte ganz die gleiche Zusammensetzung wie die zur Destillation angewandte Substanz; die Analyse der letzten Portion gab ein davon nur unbedeutend abweichendes Resultat. Wir wiederholten die Darstellung des Holzgeistchlorals, erhielten dieses wieder von der angegebenen Zusammensetzung und fanden überhaupt unsere ersten Beobachtungen bestätigt.

Bei Behandlung des Holzgeistchlorals mit Kalilösung bildeten sich Chlorkalium, essigsaures und ameisensaures Kali und ein ölartiger Körper, der einige Aehnlichkeit mit Chloroform hatte und dessen Zusammensetzung wir, in Atomen ausgedrückt, $= C_4 H_4 Cl_3$ fanden. Es wäre hiernach das Formylsesquichlorid $= 2(C_2 H_2) + Cl_3$. Es würde hier zu weit führen, wenn ich den Gang der Untersuchung beschreiben wollte, den wir einschlagen mussten, um zu entscheiden, ob sowohl Essigsäure als Ameisensäure bei der Einwirkung des Kali's auf Holzgeistchloral gebildet werden.

Die Analyse des Holzgeistchlorals und seine Zersetzung durch Kali bestimmen uns, für dasselbe die Formel $C_{12}H_{16}O_5Cl_5 = 2(C_6 H_8 O_{2\frac{1}{2}} Cl_{2\frac{1}{2}}$ anzunehmen:

	Gef.		Ber.
C_{12}	24,36	— 24,35	24,60
H_{16}	2,71	— 2,81	2,67
O_5	13,49		13,36
Cl_5	59,44		59,37
	100,00		100,00.

3 At. Chloral $= C_{36}H_{48}O_{15}Cl_{15}$
9 - Kali $= O_9 \; K_9$
$C_{36}H_{48}O_{24}Cl_{15}K_9$

bilden:

6 At.	Essigsäure	$C_{24}H_{36}O_{18}$
2 -	Ameisensäure	$C_4 H_4 O_6$
2 -	Formylsesquichlorid	$C_8 H_8 \; Cl_6$
9 -	Chlorkalium	$Cl_9 K_9$
		$C_{36}H_{48}O_{24}Cl_{15}K_9$.

Man kann das Holzgeistchloral hiernach betrachten als eine Doppelverbindung einer Acetyl- mit einer Formylverbindung

$$C_6H_8O_{2\frac{1}{2}}Cl_{2\frac{1}{2}} = C_4 H_6 \begin{cases} O_{1\frac{1}{2}} \\ Cl \end{cases} + C_2 H_2 \begin{cases} O \\ Cl_{1\frac{1}{2}} \end{cases}$$

Enthält der Holzgeist nur eine geringe Quantität von Wasser, so verhält er sich zu Chlor auf eine ganz andere Weise

als in seinem wasserfreien Zustande. — Wir leiteten Chlorgas durch Holzgeist, der einige Procente Wasser enthielt. Die erste Einwirkung war weniger heftig, als diess bei Anwendung von wasserfreiem Holzgeist der Fall ist. Die Reaction wurde bald durch Wärme unterstützt. Als kein Chlor mehr absorbirt wurde, hatte sich aber die Flüssigkeit noch nicht in 2 Schichten getrennt; selbst als wir sie unter beständigem Durchleiten von Chlor destillirten, schied sich durchaus kein Chloral aus. Sie wurde alsdann mit Wasser vermischt, wobei sich im Verhältnisse zum angewandten Holzgeist nur eine geringe Menge eines öligen Productes abschied. Dieses hatte aber nicht die Zusammensetzung des Holzgeistchlorals, sondern ganz diejenige der Substanz, die man durch Einwirkung von Chlor auf Xylit erhält (des Xylitchlorals), mit dem es auch in seinen übrigen Eigenschaften übereinstimmte. Seine Analyse gab in 100 Th. C 29,19, H 3,09, Cl 57,79, O 9,93, was der Formel $C_{12}H_{16}O_3Cl_4$ entspricht. Auf das Xylitchloral werde ich in der Folge etwas näher zu sprechen kommen.

Der Xylit.

Darstellung. Die Trennung des Holzgeistes von Xylit durch Chlorcalcium ist bereits angegeben worden. Da die Verbindung von Chlorcalcium mit Holzgeist besonders bei Gegenwart von Xylit bei 100° immer ein wenig Holzgeist verliert, so muss die Rectification der Flüssigkeit über Chlorcalcium oft wiederholt werden. Oft glaubt man, die Trennung sei beendigt, und man hat einen Xylit, der noch eine merkliche Quantität Holzgeist enthält.

Der von dem Holzgeiste auf diese Weise vollkommen gereinigte wasserfreie Xylit enthält nun gewöhnlich noch etwas Mesit, ausserdem ist er bisweilen noch mit geringen Mengen anderer Stoffe verunreinigt. Er wird nun, um den grössten Theil des allfällig vorhandenen Mesits zu entfernen, für sich der Destillation unterworfen. Sobald das Destillat bei Vermischung mit Wasser getrübt wird, unterbricht man die Destillation. Man bringt alsdann das bis zu diesem Puncte Uebergegangene mit einer bedeutenden Menge fein geriebenen Chlorcalciums in Berührung. Ein Theil des Xylits verbindet sich mit dem Chlorcalcium zu einer aufgequollenen Masse und in dem unverbundenen Xylit bleiben die eingemengten Stoffe aufgelöst. Nach einigen

Tagen bringt man die Masse auf einen Trichter und lässt die Flüssigkeit vollständig ablaufen. Durch Destillation der Chlorcalciumverbindung im Wasserbade kann der gereinigte Xylit gewonnen werden. Diese Reinigungsmethode muss bei der Darstellung von reinem Xylit nie versäumt werden, obgleich damit nicht gesagt ist, dass man nach derselben immer einen vollkommen reinen Xylit erhalte, da die Substanzen, die den Xylit verunreinigen können, nicht immer von gleicher Natur zu sein scheinen.

Das beste und sicherste Mittel, um den Xylit auf seine Reinheit zu prüfen, ist sein Verhalten zu Kalihydrat. Aus reinem Xylit scheidet sich nämlich beim Zusammenbringen mit letzterem augenblicklich ein Kalisalz in weissen silberglänzenden Blättchen aus. Enthält der Xylit noch Holzgeist, so wird dieses Salz nicht sogleich abgeschieden, da dasselbe in Holzgeist leicht löslich ist. Es erscheint erst bei fernerem Zusatze von Kalihydrat, wenn schon eine weitere Zersetzung des Xylits begonnen hat. Ist der Xylit mit Mesit oder anderen Substanzen (wie vielleicht Aldehyd) verunreinigt, so wird er durch Kalihydrat sogleich gebräunt, schon während sich das Salz ausscheidet, wenn auch noch so geringe Mengen der fremdartigen Stoffe vorhanden sind.

Eigenschaften. Im reinen Zustande hat der Xylit einen angenehmen ätherischen Geruch und einen brennenden Geschmack. Er brennt mit hellleuchtender Flamme. Sein spec. Gewicht ist 0,816. Sein Siedepunct liegt bei 61,5°. Mit Wasser, Weingeist, Aether und Holzgeist lässt er sich in allen Verhältnissen mischen. Er löst nur eine unbedeutende Menge von Chlorcalcium auf.

Zusammensetzung. Der Xylit besteht aus:

	Gef.	Ber.
C_6	58,50	58,58
H_{12}	10,04	9,56
$O_{2\frac{1}{2}}$	31,46	31,86
	100,00	100,00.

Das spec. Gew. des Dampfes wurde zu 2,177 gefunden; die Rechnung giebt 2,15972, die Bestandtheile sind also zu 4 Vol. verdichtet.

Der Xylit ist unteracetyligsaures Methyloxyd $= (C_2H_6+O) + (C_4H_6+1\frac{1}{2}O)$. Dass der Xylit wirklich diese Zusammen-

setzung hat, wurde von Weidmann und mir durch eine grosse Anzahl von Analysen dieses Körpers von verschiedenen Bereitungen, durch ein genaues Studium der eigenthümlichen Zersezzung, die er durch Kali, Kalium und Schwefelsäure erleidet, bestimmt nachgewiesen.

Der von Weidmann und mir in unserer ersten Abhandlung beschriebene Xylit war noch keine ganz reine Substanz; er enthielt neben kleinen Mengen von anderen Stoffen ohne Zweifel noch etwas Holzgeist. Seine Analyse gab C 53,17, H 10,74, O 36,09. — Der Holzgeist, den Liebig früher analysirte und aus C 54,75, H 10,75, O 33,85 zusammengesetzt fand, wonach er für denselben die Formel $C_4 H_5 O_2$ aufstellte, war ebenfalls Xylit, der aber noch eine kleine Menge von Holzgeist etc. enthielt.

Gmelin unterwarf die Flüssigkeit, die er nach wiederholter Rectification seines Holzgeistes über Chlorcalcium erhielt, der fractionirten Destillation. Er schied dabei Portionen aus, die um mehrere Procente Kohlenstoff in ihrer Zusammensetzung verschieden waren. So gab die Analyse einer Portion C 54,77, H 10,12, O 35,11; die einer andern C 57,71, H 10,33, O 31,99. Die letztere war demnach ein beinahe ganz reiner Xylit.

Verhalten des Xylits zu Kalihydrat.

Bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Xylit finden zwei Hauptstadien der Zersetzung statt. Im ersten wird das weisse Kalisalz ausgeschieden, im zweiten bräunt sich die Masse, das Salz löst sich fast ganz wieder auf und es entstehen mehrere neue Producte.

Xylitsaures Kali. Dieses Salz, das seinen Namen von der eigenthümlichen Säure, die es enthält, von der Xylitsäure, erhalten hat, wird auf die Weise dargestellt, dass man wasserfreien Xylit, vor Zutritt der Luft geschützt, mit Kalihydrat in kleinen Portionen zusammenbringt. Bei jedem Zusatze von Kali wird die Masse heftig umgeschüttelt, um die Einwirkung des Kali's zu begünstigen. Das Salz scheidet sich in wenigen Augenblicken aus, es erfüllt in weissen silberglänzenden Blättchen die ganze Flüssigkeit. Sobald die Masse an einigen Stellen braun zu werden anfängt, wird der Zusatz von Kalihydrat unterbrochen. Das Ganze lässt man nun einige Zeit ruhig stehen, wobei sich das überschüssig zugesetzte Kali zu Boden setzt,

während sich das leichte Salz darüber sammelt. Dieses wird nun mit der Flüssigkeit sorgfältig abgeschlämmt und, vor Zutritt der Luft geschützt, auf ein Filter gebracht. Ist die Flüssigkeit vollständig abgelaufen, so wird es mit reinem Xylit ausgewaschen, bis es vollkommen weiss erscheint, und dann schnell unter die Luftpumpe neben Schwefelsäure gebracht, welche ihm den anhängenden Xylit entzieht. Wenn man die Einwirkung des Kalihydrates durchaus nicht in das zweite Stadium übergehen lässt, so enthält die von dem Salze abfiltrirte Flüssigkeit ausser unzersetztem Xylit nichts als Holzgeist.

Das xylitsaure Kali stellt im reinsten Zustande ein Aggregat von silberglänzenden Blättchen dar, welches sich fettig anfühlen lässt. An der Luft ist es ausserordentlich zerfliesslich, so dass man es eigentlich immer unter der Luftpumpe aufbewahren muss. In Wasser löst es sich sehr leicht auf, die Lösung wird aber bei Zutritt der Luft sehr leicht zersetzt, unter Bildung von essigsaurem Kali. Eben so ist es in wasserfreiem Holzgeist leicht löslich, hingegen in wasserfreiem Xylit fast unlöslich. Es besteht aus:

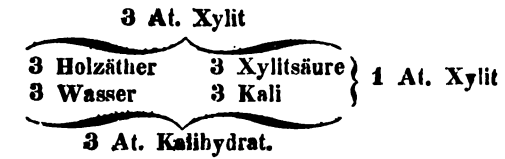
	Gef.	Ber.
C_{18}	33,87	34,14
H_{30}	4,92	4,64
O_7	18,21	17,35
K_1	43,00	43,87.

Das xylitsaure Kali ist eine Doppelverbindung von unteracetyligsaurem Kali mit unteracetyligsaurem Holzäther oder Xylit in folgenden Verhältnissen: $3(C_4 H_6 O_{1½} + KO) + (C_6 H_{12} O_{2½})$. Bei Behandlung dieser Doppelverbindung mit Wasser bei Zutritt der Luft scheidet sich der Xylit aus und das unteracetyligsaure oder das eigentliche xylitsaure Kali verwandelt sich sogleich in essigsaures Kali, indem die Xylitsäure aus der Luft Sauerstoff aufnimmt.

Die Xylitsäure ist also $C_4 H_6 O_{1½}$ oder unteracetylige Säure. Man kann sie aus ihren Verbindungen nicht isoliren, indem sie so ausserordentlich leicht durch Sauerstoffaufnahme in Essigsäure übergeht.

Der Xylit verhält sich zu Kalihydrat im ersten Stadium durchaus wie eine Aetherart. Das Kali verbindet sich mit der unteracetyligen Säure (oder Xylitsäure). Der Holzäther verei-

bigt sich im Momente seiner Ausscheidung mit dem Hydratwasser des Kali's zu Holzgeist. Das unteracetyligsaure Kali bildet mit unzersetztem Xylit eine Doppelverbindung.



Auf analoge Weise vereinigt sich, wie wir später sehen werden, bei Zersetzung des essigsauren Holzäthers durch Kalihydrat das gebildete essigsaure Kali mit unzersetztem essigsaurem Holzäther in bestimmten Atomenverhältnissen.

Zweites Stadium der Zersetzung des Xylits durch Kalihydrat.

Bei der Einwirkung des Kalihydrates auf Xylit beginnt, wie schon bemerkt, mit der Färbung der Masse eine zweite Reaction. Setzt man zu wasserfreiem Xylit mehr Kalihydrat, als zur Bildung des reinen xylitsauren Kali's nöthig ist, so bräunt sich die Masse und das abgeschiedene Salz löst sich allmählig in der Flüssigkeit wieder auf. Je mehr Kali und je länger man dasselbe auf den Xylit einwirken lässt, desto dunkler färbt sich das Gemenge und desto weiter geht die Zersetzung vor sich. Vermischt man die Flüssigkeit nach einiger Zeit mit Wasser, so scheidet sich eine beträchtliche Menge eines dunkelbraunen Oeles aus, welches aus Mesit, Xylitnaphta, Xylitöl und braunem Xylitharze besteht. Diese Körper werden aber nicht gleichzeitig in bestimmten relativen Verhältnissen gebildet, denn je nach der angewandten Menge von Kalihydrat und der Zeit der Einwirkung entsteht eins dieser Producte in grösserer Menge, während die anderen zum Theil oder ganz zurücktreten. — Zuerst wird der Mesit gebildet; dann tritt die Xylitnaphta auf, in dem Maasse, als der Mesit wieder verschwindet; zuletzt entstehen Xylitöl und Xylitharz, während die Menge der Xylitnaphta wieder abnimmt. Die Bildung dieser Substanzen aus dem Xylit geschieht auf folgende Weise:

Durch die Bildung des xylitsauren Kali's aus dem Xylit vermittelst Kalihydrat wird die Flüssigkeit an Holzgeist immer reicher, so dass sie bald im Stande ist, vermöge ihres Holzgeistgehaltes einen grossen Theil des gebildeten Salzes wieder

aufzulösen. In dem aufgelösten Zustande übt nun dasselbe unter gleichzeitigem Einflusse von freiem Kali eine zersetzende Wirkung auf noch unzersetzten Xylit aus. Das xylitsaure Kali entzieht nämlich der unteracetyligen Säure des Xylits Sauerstoff und verwandelt sich dadurch in essigsaures Kali, während die reducirte unteracetylige Säure, das Acetyloxyd, mit dem Holzäther zu Mesit verbunden bleibt. 1 At. xylitsaures Kali entzieht 3 At. Xylit $1\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff; dadurch entstehen 3 At. Mesit und 1 At. essigsaures Kali. Die Zusammensetzung des Mesits ist $= C_6 H_{12} O_2$, er enthält also $\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff weniger als der Xylit. Auf die gleiche Weise wie der Mesit aus dem Xylit, entsteht auch die Xylitnaphta aus dem Mesit. 1 At. xylitsaures Kali entzieht 3 At. Mesit $1\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff; dadurch entstehen 3 At. Xylitnaphta und 1 At. essigsaures Kali. Die Xylitnaphta ist Mesit — $\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff $= C_6 H_{12} O_{1\frac{1}{2}}$. — Wie aus der Xylitnaphta durch weitere Zersetzung Xylitöl und Xylitharz entstehen, wird in der Folge gezeigt werden.

Destillirt man Xylit mit einer wässrigen Lösung von Kali, so geht mit unzersetztem Xylit Holzgeist über, während essigsaures Kali gebildet wird. Es entstehen nebenbei nur geringe Mengen von Harz und Oel, welche wohl grösstentheils von der bekannten Zersetzung des Holzgeistes durch Kali herrühren.

Verhalten des Xylits zu Kalium.

Das Kalium wirkt sehr lebhaft auf Xylit ein. Es wird eine bedeutende Menge Wärme entwickelt, so dass man das Gefäss, worin die Reaction vor sich geht, abkühlen muss, um Entzündung der Masse zu verhindern. Es scheidet sich sogleich, wie bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Xylit, ein Salz aus; allein sehr bald beginnt eine weitere Zersetzung, indem die Flüssigkeit schnell braun wird. Von Anfang bis zu Ende der Reaction findet nicht die geringste Gasentwickelung statt. Zuletzt hat man eine dicke schwarzbraune Masse, aus welcher sich beim Vermischen mit Wasser eine bedeutende Menge eines dunkelbraunen Oeles abscheidet. Dieses Oel ist ein Gemenge von Mesit, Xylitnaphta, Xylitöl und Xylitharz. Die von demselben getrennte, etwas braune Flüssigkeit enthält eine grosse Menge Essigsäure nebst höchst unbedeutenden Quantitäten eines durch Säuren aus der alkalischen Lösung fällbaren Harzes und

eines sauren, in Wasser löslichen Körpers, der mit Bleisalzen und Quecksilberoxydsalzen Niederschläge hervorbringt.

Ohne Zweifel befindet sich in der alkalischen Lösung auch etwas Holzgeist, den man aber aus derselben kaum isoliren kann, besonders da noch die Trennung von unzersetztem Xylit hinzukommt.

Die Einwirkung des Kaliums auf Xylit erklärt sich folgendermaassen: Im Anfange entzieht das Kalium mehreren Atomen Xylit Sauerstoff, dadurch wird Mesit gebildet; das gebildete Kali zersetzt ein anderes Atom Xylit, es entsteht xylitsaures Kali, während der Holzäther, der kein Wasser vorfindet, um mit demselben Holzgeist zu bilden, sich mit Kali zu Holzätherkali vereinigt.

5 At.	Xylit	$C_{30}H_{60}O_{12\frac{1}{2}}$
2 -	Kalium	K_2
zerfallen in:		
4 At.	Mesit	$C_{24}H_{48}O_8$
1 -	xylitsaures Kali	$C_4\ H_6\ O_{2\frac{1}{2}}\ K$
1 -	Holzätherkali	$C_2\ H_6\ O_2\ K$
		$C_{30}H_{60}O_{12\frac{1}{2}}K_2$.

Kommt das Holzätherkali mit Wasser in Berührung, so zersetzt es sich, sowohl das Kali als der Holzäther nehmen Wasser auf, wodurch Holzgeist und Kalihydrat gebildet werden. — Bei fortgesetzter Einwirkung des Kaliums entzieht dasselbe auch dem Mesit Sauerstoff, dieser wird in Xylitnaphta verwandelt, aus letzterer entstehen Xylitöl und braunes Xylitharz. Bei der Einwirkung von Kalium auf Xylit tritt derselbe Reductionsprocess ein wie bei der Einwirkung von Kalihydrat, nur ist in ersterem Falle hauptsächlich das Kalium der reducirende Körper, in dem letztern das im Anfange gebildete xylitsaure Kali. Löwig stellte seine schon erwähnten Versuche über die Einwirkung des Kaliums auf Holzgeist mit Xylit an, denn das zu denselben verwandte Material war so lange über Chlorcalcium rectificirt worden, bis es mit Kalium keinen Wasserstoff mehr entwickelte. Ferner fand Löwig ebenfalls unter den Zersetzungsproducten Xylitnaphta und Xylitöl.

Verhalten des Xylits zu Schwefelsäurehydrat.

A. In gewöhnlicher Temperatur.

Beim Vermischen von Xylit mit Schwefelsäurehydrat findet bedeutende Wärmeentwickelung statt. Das Gemenge färbt sich sogleich dunkelbraun und wird nach und nach ganz dickflüssig. Behandelt man die Masse, nachdem die Einwirkung einige Zeit fortgedauert hat, mit Wasser, so scheidet sich in bedeutender Menge ein schwarzbraunes Oel aus, das aus Mesit, Xylitnaphta, Xylitöl und braunem und gelbem Xylitharz besteht. Die von dem Oele getrennte saure Flüssigkeit enthält eine beträchtliche Menge von Essigsäure und von Holzätherschwefelsäure. — Eben so wie bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Xylit treten auch die verschiedenen Zersetzungsproducte bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Xylit nicht in demselben Momente auf. Beim Vermischen eines Gemenges von 1 Theil Schwefelsäure mit 3 Th. Xylit mit Wasser scheidet sich nur wenig Oel au , das aber grösstentheils aus Mesit und Xylitnaphta besteht. Bei Anwendung von 3 Th. Schwefelsäure auf 1 Th. Xylit entstehen hauptsächlich Harz und Xylitöl. Lässt man 1 Th. Schwefelsäure auf 1 Th. Xylit einwirken, so werden die Producte in gleichmässigerem Verhältnisse gebildet.

Schwefelsäurehydrat zersetzt auf eine ganz ähnliche Weise den Xylit wie Kalihydrat. Die Schwefelsäure verbindet sic mit dem Holzäther des Xylits zu Holzätherschwefelsäure, die Xylitsäure wird abgeschieden, reducirt noch unzersetzten Xylit zu Mesit und diesen zu Xylitnaphta. Aus der Xylitnaphta entstehen Xylitöl und Xylitharz, und zwar ebenfalls auf ähnliche Weise, wie sie bei der Einwirkung des Kalihydrates auf Xylit aus der Xylitnaphta gebildet werden. Das gelbe Xylitharz, welches die gleiche Zusammensetzung wie das braune hat, scheint durch einen katalytischen Einfluss der Schwefelsäure auf das letztere zu entstehen.

B. In höherer Temperatur.

Bei der Destillation von gleichen Theilen Schwefelsäure und Xylit geht gleich im Anfange unter Bildung von schwefliger Säure ein Gemenge von Mesiten und unzersetztem Xylit über. Bald vermehrt sich die Entwickelung von schwefliger Säure und das Uebergehende trennt sich in zwei Schichten, von

denen die obere hauptsächlich aus Mesit und Methol, die untere aus Essigsäure und Wasser besteht. Gegen das Ende der Destillation erscheint gewöhnlich auch etwas schwefelsaurer Holzäther. Wird ein Gemenge von 4 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Holzgeist destillirt, so wird nur sehr wenig Mesiten und gar kein Methol gebildet. Es entwickelt sich eine grosse Menge von schwefliger Säure; es entstehen bedeutende Quantitäten von essigsaurem und schwefelsaurem Holzäther und von Essigsäure. Die Masse bläht sich während der ganzen Destillation stark auf und droht jeden Augenblick überzusteigen.

Bei der Destillation von 16 Th. Schwefelsäure mit 1 Th. Xylit, welche ruhig von Statten geht, entwickelt sich sehr viel schweflige Säure, es wird viel schwefelsaurer, aber nur sehr wenig essigsaurer Holzäther gebildet. Methol entsteht ebenfalls nicht, hingegen eine grosse Menge von Essigsäure.

Bei allen diesen Destillationen bleibt eine schwarze kohlige Masse zurück.

Das Mesiten und der essigsaure Holzäther entstehen bei der Destillation des Xylits mit Schwefelsäure durch blosse Oxydation des Xylits durch dieselbe. 2 At. Xylit $= 2(C_6H_{12}O_{2\frac{1}{2}})$ und 1 At. Schwefelsäure geben 2 At. Mesiten $= 2(C_6H_{12}O_3)$ und 1 At. schweflige Säure, und 2 At. Xylit $= 2(C_6H_{12}O_{2\frac{1}{2}})$ und 3 At. Schwefelsäure geben 2 At. essigsauren Holzäther $= 2(C_6H_{12}O_4)$ und 3 At. schweflige Säure.

Bei Anwendung einer grössern Menge von Schwefelsäure tritt die Bildung des Mesitens zurück, indem genug Sauerstoff zu Gebote steht, um den sauerstoffreichern essigsauren Holzäther aus dem Xylit zu bilden. Ein Ueberschuss von Schwefelsäure und eine erhöhte Temperatur bedingt die Bildung von schwefelsaurem Holzäther, es entsteht nur sehr wenig essigsaurer Holzäther, indem der Xylit grösstentheils auf die Weise zersetzt wird, dass sich die Schwefelsäure zu gleicher Zeit mit dem Holzäther zu schwefelsaurem Holzäther verbindet, in welchem die Xylitsäure durch einen andern Antheil Schwefelsäure zu Essigsäure oxydirt wird.

Die erste Einwirkung der Schwefelsäure auf den Xylit besteht, wie wir gesehen haben, darin, dass sich die Schwefelsäure mit dem Holzäther zu Holzätherschwefelsäure vereinigt, während Xylitsäure abgeschieden wird. Die reducirende Kraft der

letztern vermehrt sich mit der Temperaturerhöhung. Die Reductionen folgen schnell auf einander, gleichsam in einem Momente, ja sie gehen noch weiter, indem unter Mitwirkung von Schwefelsäure dem Xylitöl $C_{12} H_{18} + O$ noch Sauerstoff entzogen wird und dadurch Methol entsteht. Dieses wird nicht gebildet, wenn Xylit mit einer grossen Menge von Schwefelsäure destillirt wird, indem letztere die im Anfange gebildete Xylitsäure sogleich zu Essigsäure oxydirt.

Verhalten des Xylits bei der Destillation mit Kleesalz und Schwefelsäure.

Destillirt man ein Gemenge von 2 Th. Schwefelsäure, 1 Th. Xylit und 1 Th. Kleesalz, so geht im Anfange mit unzersetztem Xylit Mesiten über, später erscheint kleesaurer Holzäther, Essigsäure, Methol und zuletzt etwas schwefelsaurer Holzäther; dabei wird schweflige Säure entwickelt. Zuerst entsteht durch blosse Oxydation von Xylit durch Schwefelsäure Mesiten; alsdann verbindet sich die aus dem Kleesalz durch die Schwefelsäure abgeschiedene Kleesäure mit dem Holzäther, während die Xylitsäure die Entstehung von Essigsäure und Methol veranlasst.

Verhalten des Xylits zu Braunstein und Schwefelsäure.

Bei der Destillation von 2 Th. Xylit, 2 Th. Braunstein und 3 Th. Schwefelsäure, welche mit gleichen Theilen Wasser verdünnt ist, beginnt schon bei gelinder Erwärmung die gegenseitige Einwirkung der Substanzen. Es destillirt dabei mit unzersetztem Xylit eine bedeutende Menge von Aldehyd über. Hat die erste Einwirkung aufgehört und steigert man die Hitze, so geht bis zu Ende der Destillation ein saures Wasser über, welches Ameisensäure enthält. Während der ganzen Operation bildet sich keine Spur von schwefliger Säure, wenn auch die Destillation bis zum Eintrocknen der rückständigen Masse fortgesetzt wird.

2 At.	Xylit	=	$C_{12}H_{24}O_5$
1 -	Sauerstoff	=	O
3 At.	Aldehyd	=	$C_{12}H_{24}O_6$

und	2 At. Xylit	=	$C_{12}H_{24}O_5$
	19 - Sauerstoff	=	O_{19}
			$C_{12}H_{24}O_{24}$
geben:			
	6 At. Ameisensäure		$C_{12}H_{12}O_{18}$
	6 - Wasser		$H_{12}O_6$
			$C_{12}H_{24}O_{24}$.

Verhalten des Xylits zu Chlor.

Trocknes Chlorgas wirkt auf wasserfreien Xylit ziemlich lebhaft ein. Es findet starke Entwickelung von Salzsäure statt. Nach einiger Zeit trennt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, von denen die untere ölige sich nach und nach immer vergrössert. Die Reaction wird dann durch Wärme unterstützt. Als Endproduct hat man eine sehr bedeutende Quantität eines öligen Körpers. Derselbe wird durch oft wiederholtes Waschen mit Wasser und mit verdünnten Lösungen von kohlensaurem Kali gereinigt und hernach durch Chlorcalcium, welches darin unlöslich ist, entwässert.

Dieses Xylitchloral, wenn man es so nennen will, hat ähnliche Eigenschaften wie das Holzgeistchloral, jedoch ist sein Geruch viel stechender als der des letztern. Seine Zusammensetzung ist = $C_{12}H_{16}O_3Cl_4$.

	Gef.	Ber.
C_{12}	29,25	29,43
H_{16}	3,51	3,23
O_3	8,92	10,01
Cl_4	58,32 – 57	57,33
	100,00	100,00.

Bei der Destillation des Xylitchlorals mit Wasser geht im Anfange ein Theil unzersetzt über, nach und nach verwandelt es sich aber unter Salzsäureentwickelung in eine Verbindung von anderer Zusammensetzung. — Für sich der Destillation unterworfen, zerfällt es unter fortwährender Entwickelung von Salzsäure nach der Reihe in verschiedene flüchtige Verbindungen. Zuletzt bleibt eine nicht flüchtige schwarze feste Masse zurück.

Hoffentlich werden Weidmann und ich bald nähere Mit-

theilungen über das Xylitchloral und seine Zersetzungsproducte geben können.

Ueber die Constitution des Xylits.

Der Xylit ist eine Holzätherverbindung.

Sprechende Beweise hierfür sind die Eigenschaften des Xylits, 1) je nach der Behandlung mit Schwefelsäure Holzätherschwefelsäure oder schwefelsauren Holzäther zu erzeugen; 2) bei der Destillation mit Kleesalz und Schwefelsäure kleesauren Holzäther zu liefern; 3) durch Kali in ein Kalisalz und in Holzgeist zu zerfallen.

Der Xylit ist eine Verbindung von Holzäther mit einer Säure, welche die Zusammensetzung $C_4 H_6 O_{1\frac{1}{2}}$ hat.

Die Elementaranalyse und das spec. Gew. des Dampfes des Xylits stellen für denselben die empirische Formel $C_6 H_{12} O_{2\frac{1}{2}}$ fest. Wird hiervon 1 At. Holzäther $C_2 H_6 O$ abgezogen, so bleibt $C_4 H_6 O_{1\frac{1}{2}}$. Bei der Behandlung von Xylit mit Kalihydrat bildet sich bei der Einwirkung blos Holzgeist und eine Doppelverbindung von 1 At. Xylit und 3 At. eines Kalisalzes, dessen Säure, die Xylitsäure, die Zusammensetzung $C_4 H_6 O_{1\frac{1}{2}}$ hat. An die Stelle des Holzäthers im Xylit ist also blos 1 At. Kali getreten und die Doppelverbindung ist daher als ein Doppelsalz von xylitsaurem Kali mit xylitsaurem Holzäther zu betrachten. Zur Annahme dieses Doppelsalzes wird man vollkommen gerechtfertigt durch die Existenz eines solchen Doppelsalzes von essigsaurem Kali und essigsaurem Holzäther, das unter denselben Umständen entsteht.

Der Xylit ist unteracetyligsaures Methyloxyd.

Für die Ansicht, die Xylitsäure wirklich als eine Oxydationsstufe des Acetyls, als $(C_4 H_6) O_{1\frac{1}{2}}$, zu betrachten, spricht ihre Eigenschaft, so äusserst leicht durch Sauerstoffaufnahme in Essigsäure überzugehen. Bringt man das Doppelsalz von xylitsaurem Kali mit Xylit mit Wasser unter Zutritt von Luft zusammen, so scheidet sich der Xylit aus, während das xylitsaure Kali durch Aufnahme von Sauerstoff sogleich in essigsaures Kali übergeführt wird. Auch erhält man durch Destillation des Doppelsalzes mit verdünnten Säuren Essigsäure. Eben so wie das xylitsaure Kali durch Sauerstoffaufnahme in essigsaures Kali übergeht, verwandelt sich auch der xylitsaure Holz-

äther in essigsauren Holzäther, wie bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Xylit gezeigt worden ist. Die Oxydation findet aber in letzterem Falle viel schwieriger statt als im erstern, was seinen Grund darin hat, dass der schwach basische Holzäther nicht eine so grosse Neigung hat, sich mit einer stärkern Säure zu vereinigen, wie die starke Basis Kali.

Der Mesit.

Reichenbach *) entdeckte in dem rohen Holzspiritus eine ätherische, mit Wasser nicht in allen Verhältnissen mischbare Substanz, die er Mesit nannte, ohne ihre Zusammensetzung bestimmt zu haben. Berzelius giebt aber später an, dass diese Verbindung nichts anderes als essigsaurer Holzäther gewesen sei.

Weidmann und ich fanden im Holzspiritus, in welchem durch Destillation über gebranntem Kalk aller essigsaurer Holzäther zerlegt worden war, einen eigenthümlichen Körper, der in seinen äusseren Eigenschaften einige Aehnlichkeit mit dem von Reichenbach beschriebenen Mesit hat und auf den wir deshalb den Namen Mesit übertrugen, ohne damit sagen zu wollen, dass Reichenbach dieselbe Substanz gehabt habe.

In unserer ersten Abhandlung nannten wir Mesit den ätherischen Körper, der bei der Destillation von gleichen Theilen Xylit und Schwefelsäure durch Oxydation des Xylits gebildet wird, und zwar aus dem Grunde, weil wir denselben mit dem Mesit Reichenbach's wegen Uebereinstimmung der physikalischen Eigenschaften für identisch hielten. Da jedoch Berzelius es wahrscheinlich gemacht hat, dass der Reichenbach'sche Mesit nichts als essigsaurer Holzäther ist, mit welchem unsere Substanz durchaus nicht übereinkommt, so wählten wir für letztere einen andern Namen, nämlich Mesiten.

Diess musste ich vorausschicken, um Verwechselungen vorzubeugen. Der vorliegende Fall zeigt übrigens deutlich, wie wenig man sich an Untersuchungen halten muss, denen die analytischen Resultate fehlen, um nicht Verwirrungen zu verursachen.

---

*) Neues Jahrbuch der Chemie u. Physik. VIII. 1.

Vorkommen und Bildung. Der Mesit scheint gewöhnlich nur in geringer Menge in dem Holzspiritus enthalten zu sein. Er bildet sich, wie schon gezeigt wurde, bei der Einwirkung von Kalihydrat, Kalium und Schwefelsäure auf Xylit, ferner bei der Einwirkung von Kali und Schwefelsäure auf Mesiten.

Darstellung. 1) Nach der Trennung des Holzgeistes vom Xylit ist der Mesit in letzterm aufgelöst und kann durch Wasser nicht ausgeschieden werden, da ein Gemenge von viel Xylit mit wenig Mesit sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischen lässt. Wird ein solches Gemenge aber fractionirt destillirt, wie beim Xylit angegeben wurde, und die Destillation so lange fortgesetzt, bis das Uebergehende sich mit Wasser trübt, so bleibt in der Retorte der grösste Theil des Mesits zurück. Aus dem übergegangenen Xylit kann man bisweilen noch etwas Mesit abscheiden, wenn man die bei der bekannten Reinigung des Xylits von der Chlorcalciumverbindung getrennte Flüssigkeit auf gleiche Weise der fractionirten Destillation unterwirft. Der so erhaltene Mesit wird nun wiederholt mit Wasser geschüttelt, um noch vorhandenen Xylit zu entfernen, und dann für sich auf dem Wasserbade destillirt. Die ersten Antheile, welche übergehen, sammelt man dabei für sich auf, da sie noch etwas Xylit enthalten können. Zuletzt bleibt gewöhnlich eine kleine Quantität eines höchst unangenehm riechenden, bitter und zusammenziehend schmeckenden schwerflüchtigen Körpers in der Retorte zurück. Durch Destillation über Chlorcalcium wird der Mesit hierauf entwässert.

2) Es wird Xylit auf die bekannte Weise mit einer nicht zu grossen Quantität von Kalihydrat zusammengebracht. Nach einiger Zeit vermischt man die Masse mit Wasser und destillirt die abgeschiedene ölige Flüssigkeit mit Wasser, wobei das Xylitharz zurückbleibt. Das überdestillirte Oel, ein Gemenge von Mesit, Xylitnaphta und Xylitöl, wird hierauf mit dem Thermometer der Destillation unterworfen. Der Mesit geht bis 80° über. Steigt die Temperatur über 80°, so wird die Destillation unterbrochen, indem nun Xylitnaphta, gemengt mit Xylitöl, kommt. Der auf diese Weise erhaltene Mesit wird noch ein paar Male für sich auf dem Wasserbade destillirt, wobei die letzten Portionen immer auf die Seite gethan werden.

Eigenschaften. Der Mesit ist farblos und leichtflüssig. Er hat einen sehr angenehmen ätherischen Geruch und einen brennenden Geschmack. Er brennt mit einer hellleuchtenden russenden Flamme. Sein Siedepunct liegt etwas über 70°. Er ist leichter als Wasser und löst sich in ungefähr 3 Theilen desselben.

Zusammensetzung. Der Mesit hat folgende Zusammensetzung:

	Gef.			Ber.
	a.	*b.*	*c.*	
C_6	62,31	62,42	62,09	62,55
H_{12}	10,57	10,79	10,52	10,20
O_2	27,12	26,79	27,39	27,25
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die Analyse *a* bezieht sich auf Mesit, der aus Holzspiritus dargestellt wurde. Zu den Analysen *b* und *c* wandte man Mesit an, der bei der Einwirkung von Kalihydrat und Kalium auf Xylit erhalten wurde. — Das specifische Gewicht des Dampfes wurde zu 2,833 und 2,850 gefunden; die Rechnung nach der Formel $C_8H_{12}O_2$ giebt 2,69585 bei dreifacher Verdichtung der Bestandtheile. Der Mesit ist Acetyloxyd-Methyloxyd = $(C_2H_6O) + (C_4H_6O)$.

Zersetzungen. 1) Beim Zusammenbringen von Mesit mit Kalihydrat scheidet sich sogleich ein Kalisalz aus, das bei der Destillation mit verdünnten Säuren Essigsäure liefert. Bald aber beginnt eine weitere Zersetzung, indem Xylitnaphta etc. und aus dieser Xylitöl und Xylitharz entstehen.

2) Vermischt man Mesit mit Schwefelsäurehydrat, so findet bedeutende Wärmeentwickelung statt, die Flüssigkeit färbt sich dunkelbraun. Behandelt man das Gemenge nach einiger Zeit mit Wasser, so scheidet sich ein dickes braunes Oel aus, welches aus unzersetztem Mesit, Xylitnaphta, Xylitöl, braunen und gelbem Xylitharze besteht. In der von dem Oele getrennten Flüssigkeit ist Holzätherschwefelsäure und Essigsäure enthalten.

Bei der Destillation von gleichen Theilen Schwefelsäure und Mesit zeigen sich die gleichen Erscheinungen wie beim Xylit. Zuerst geht Mesiten über, nachher Methol und Essigsäure, und zurück bleibt eine schwarze kohlige Substanz. Von

nfang bis zu Ende der Operation wird schweflige Säure ent-
ickelt.

Ueber die Constitution des Mesits.

Aus dem Verhalten des Mesits zu Kalihydrat und Schwe-
lsäure geht hervor, dass der Mesit, gleich wie der Xylit, eine
erbindung von Holzäther mit einer Oxydationsstufe des Ace-
ls ist. Bei der Einwirkung des Kali's zerfällt er zuerst in
cetyloxyd, welches sich mit dem Kali verbindet, und in Holz-
›ist. Das Acetyloxyd-Kali entzieht noch unzersetztem Mesit
ıuerstoff und verwandelt sich dadurch in essigsaures Kali,
ährend Xylitnaphta gebildet wird.

$$\overbrace{\left\{\begin{matrix} C_2H_6O + C_4H_6O \\ \text{Wasser} \quad \text{Kali} \end{matrix}\right\}}^{\text{1 At. Mesit}} \sim\sim \overbrace{O_2 + O_6 \underbrace{C_6H_{12}}_{\text{4 At. Xylitnaphta}}}^{\text{4 At. Mesit}}$$

Die Schwefelsäure zerlegt den Mesit auf die Weise, dass
e sich mit dem Holzäther desselben zu Holzätherschwefelsäure
›rbindet, während Acetyloxyd abgeschieden wird, welches
ch durch Reduction von unzersetztem Mesit in Xylitnaphta und
ssigsäure verwandelt.

Das Mesiten entsteht aus dem Mesit wie aus dem Xylit
ırch blosse Oxydation: $C_6H_{12}O_2 + O = C_6H_{12}O_3$. Eben so wird
ıs Methol aus dem Mesit durch dieselben Reductionen gebil-
et, welche dasselbe aus dem Xylit entstehen lassen.

Löwig und Weidmann*) fanden, dass das Aceton,
'elches die gleiche Zusammensetzung wie der Mesit $C_6H_{12}O_2$
at, durch Kali und Kalium in Holzgeist, Essigsäure, Xylitöl
nd Xylitharz zerlegt wird. Da nun das Aceton und der Mesit
urchaus verschiedene Körper sind, wie schon eine Verglei-
hung ihrer physikalischen Eigenschaften zeigt, so ist es
ewiss, dass eine dieser beiden Verbindungen durch die Ein-
irkung von Kalihydrat oder Kalium eine Umsetzung ihrer Be-
andtheile erleidet. Das Aceton wird nach den Untersuchun-
en von Kane**) durch Schwefelsäure in der Kälte in Was-

*) D. Journ. XXI. 54.

**) D. Journ. XV. 129.

ser und Mesityloxyd $C_6H_{10}O$ zerlegt, welches letztere sich mit der Schwefelsäure vereinigt. Es entsteht dabei also keine Holzätherverbindung, wie diess bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Aceton der Fall ist. Hingegen entsprechen die Producte, die der Mesit bei der Behandlung mit Schwefelsäurehydrat liefert, ganz denselben, welche bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Mesit entstehen.

Der Mesit sowohl als der Xylit verhalten sich zu Kali und Schwefelsäure gerade so wie essigsaurer Holzäther. Dieser liefert mit Schwefelsäure Holzätherschwefelsäure und Essigsäure, mit Kali essigsaures Kali und Holzgeist, auf analoge Weise wie bei der Zersetzung von essigsaurem Bleioxyd durch Schwefelsäure schwefelsaures Bleioxyd und Essigsäure, durch Kali essigsaures Kali und Bleioxydhydrat entstehen. Dieses den unorganischen Salzen analoge Verhalten des essigsauren Holzäthers berechtigt aber eben, denselben als eine Verbindung von Essigsäure mit Holzäther zu betrachten. Wenn aber der essigsaure Holzäther eine solche Verbindung ist, so sind auch der Xylit und der Mesit aus demselben Grunde Holzätherverbindungen. Daraus geht hervor, dass das Aceton keine Holzätherverbindung ist, sondern dass eine Umsetzung der Bestandtheile bei seiner Zersetzung durch Kali und Kalium stattfindet.

Das Mesiten.

Bildung. Das Mesiten entsteht bei der Destillation von Xylit, Mesit und Xylitnaphta mit gleichen Theilen Schwefelsäure.

Darstellung. Man erhält das Mesiten nur in geringen Quantitäten, wenn man zu seiner Darstellung wasserfreien Xylit nimmt. Wendet man hingegen Xylit an, der eine gewisse Quantität Wasser enthält, oder eine etwas wasserhaltige Schwefelsäure, so wird das Mesiten in ziemlich beträchtlicher Menge gebildet. Beim Vermischen von wasserfreiem Xylit mit Schwefelsäurehydrat wird ziemlich gleich im Anfange der grösste Theil des erstern in Holzätherschwefelsäure verwandelt und entgeht dadurch der Oxydation in Mesiten. Wird hingegen wasserhaltiger Xylit mit Schwefelsäure zusammengebracht, so geht die Bildung der Holzätherschwefelsäure nicht so leicht von Statten und die Schwefelsäure kann eine desto grössere Menge von Xylit zu Mesiten oxydiren.

Es werden also gleiche Theile Schwefelsäure und Xylit, der etwas Wasser enthält, der Destillation unterworfen. Sobald das Uebergehende in zwei Schichten erscheint, wird die Vorlage gewechselt, indem dann nur wenig Mesiten mehr, hingegen viel Methol und Essigsäure überdestillirt. Das bis dahin erhaltene Destillat ist ein Gemenge von Mesiten mit noch unzersetztem Xylit. Dasselbe wird nun mit Chlorcalcium zusammengebracht, welches sich in dem vorhandenen Xylit löst, während das Mesiten, in welchem das Chlorcalcium unlöslich ist, sich abscheidet und auf der schwerern Lösung von Chlorcalcium in Xylit schwimmt. Das auf diese Weise ausgeschiedene Mesiten wird nun abgenommen, mehrmals mit Wasser geschüttelt, um noch kleine Quantitäten von anhängendem Xylit zu entfernen, und dann durch Destillation über Chlorcalcium und hernach über gebranntem Kalk entwässert. Es ist rathsam, bei diesen Rectificationen die zuletzt übergehenden Antheile zu sondern, da sie eine kleine Menge von Methol enthalten können.

Eigenschaften. Das Mesiten ist eine farblose, sehr leichtflüssige, angenehm ätherisch riechende Substanz. Sein spec. G. ist 0,805. Es siedet constant bei 63°. Zur Auflösung bedarf es ungefähr 3 Th. Wasser. Es brennt mit einer hellleuchtenden russenden Flamme.

Zusammensetzung. Das Mesiten besteht aus:

	Gef.	Ber.
C_6	54,87	55,03
H_{12}	9,14	9,00
O_3	35,99	35,97
	100,00	100,00.

Es ist zu betrachten als acetyligsaures Methyloxyd $= (C_2 H_6O) + (C_4H_6O_2)$. Das spec. Gew. des Dampfes wurde zu 2,873 gefunden. Die Rechnung giebt 3,0654; es findet hiernach 3fache Verdichtung der Volumina statt.

Zersetzungen. 1) Wird Kalihydrat mit Mesiten zusammengebracht, so entsteht eine gallertartige Masse, die sich nach einiger Zeit bei Ueberschuss von Kali braun färbt. Vermischt man dieselbe nach längerer Einwirkung mit Wasser, so scheidet sich ein Gemenge von Mesit, Xylitnaphta, Xylitöl und Xylitharz aus, während die wässrige alkalische Flüssigkeit bei

der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure eine bedeutende Menge von Essigsäure liefert.

2) Kalium wirkt sehr lebhaft unter bedeutender Wärmeentwickelung auf Mesiten ein, ohne dass dabei ein Gas entwickelt wird. Es scheidet sich sogleich ein weisses Salz aus, das bis zu Ende der Reaction, selbst wenn man diese durch Wärme unterstützt, nicht im mindesten gefärbt wird. Hat die Einwirkung aufgehört und vermischt man dann die Masse mit Wasser, so löst sich das Salz auf, während sich eine ölartige farblose Flüssigkeit ausscheidet. Destillirt man dieselbe auf dem Wasserbade, so geht eine geistige Flüssigkeit, ohne Zweifel blos unzersetztes Mesiten, über und zurück bleibt Xylitnaphta, die nicht die geringste Menge von Xylitöl und Xylitharz enthält. Die Lösung des Salzes liefert, mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, Essigsäure.

3) Beim Vermischen von Schwefelsäurehydrat mit Mesiten findet eine bedeutende Wärmeentwickelung statt; das Gemenge färbt sich anfangs nur schwach braun, nach und nach aber vermehrt sich diese Färbung. Hat die Einwirkung einige Tage fortgedauert und vermischt man dann die Masse mit Wasser, so scheidet sich ein Oel aus, welches aus unzersetztem Mesiten, Mesit, Xylitnaphta, Xylitharz und Xylitöl besteht. Die von dem Oele getrennte Flüssigkeit enthält Essigsäure und Holzätherschwefelsäure.

Bei der Destillation von gleichen Theilen Mesiten und Schwefelsäure bilden sich unter Entwickelung von schwefliger Säure Essigsäure und Methol; im Anfange geht blos unzersetztes Mesiten über. Destillirt man Mesiten mit einem Ueberschusse von Schwefelsäure, so entsteht nur sehr wenig Methol und kein schwefelsaurer Holzäther; es wird fast blos Essigsäure und schweflige Säure gebildet.

Bei der Destillation von Mesiten mit Kleesalz und Schwefelsäure entsteht kein kleesaurer Holzäther.

Ueber die Constitution des Mesitens.

Das Mesiten verhält sich zu Schwefelsäurehydrat in der Kälte und zu Kalihydrat ganz auf analoge Weise, wie sich der Xylit zu diesen Körpern verhält. Bei der Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf Mesiten entsteht Holzätherschwefel-

säure, während unter Bildung von Essigsäure dieselben Reductionsproducte gebildet werden wie beim Xylit. Eben so scheidet sich beim Zusammenbringen von Mesiten mit Kalihydrat ein Salz aus, das, dem xylitsauren Kali entsprechend, die nämlichen Reductionen hervorzubringen im Stande ist.

Hieraus folgt, dass das Mesiten, analog dem Xylit, als eine Verbindung von Holzäther mit einer Oxydationsstufe des Acetyls betrachtet werden muss. Wird der Formel des Mesitens $C_6H_{12}O_3$ ein Atom Holzäther C_2H_6O abgezogen, so bleibt $C_4H_6O_2$. Das Mesiten ist daher acetyligsaures Methyloxyd = $(C_2H_6)O+(C_4H_6)O_2$. — Für diese Betrachtungsweise des Mesitens spricht auch, dass der acetylsaure (essigsaure) Holzäther ganz auf die gleiche Weise durch Oxydation des unteracetyligsauren Holzäthers oder des Xylits gebildet werden kann, wie das Mesiten. Es wäre wohl auch möglich, unter gewissen Umständen das Mesiten durch Oxydation in essigsauren Holzäther überzuführen, so z. B. wenn man Mesiten, das eine gewisse Quantität Wasser enthält, mit Schwefelsäure destilliren würde.

Die Schwefelsäure zerlegt also das Mesiten, indem sich Holzätherschwefelsäure bildet und die acetylige Säure abgeschieden wird. Diese reducirt unzersetztes Mesiten zu Mesit (vielleicht auch vorher zu Xylit) und diesen dann zu Xylitnaphta, während sie selbst sich in Essigsäure umwandelt. Aus der Xylitnaphta entstehen dann durch weitere Zersetzung Xylitöl und Xylitharz.

Kalihydrat zersetzt auf die Weise das Mesiten, dass sich das Kali mit der acetyligen Säure verbindet, während sich der Holzäther mit dem Hydratwasser zu Holzgeist vereinigt; die weiteren Zersetzungsproducte erklären sich von selbst.

In seinem Verhalten zu Kalium weicht das Mesiten einigermaassen vom Xylit ab, indem bei seiner Zersetzung durch Kalium weder Xylitöl noch Xylitharz entstehen. Diese Zersezzung lässt sich folgendermaassen erklären:

2 At. Kalium entziehen 2 At. Mesiten 2 At. Sauerstoff, dadurch werden 2 At. Kali und 2 At. Mesit gebildet. Das gebildete Kali zerlegt aber augenblicklich 1 At. Mesit, indem Acetyloxyd-Kali und Holzätherkali entstehen. Das Acetyloxyd-Kali reducirt in seinem Entstehungsmomente das andere Atom

Mesit zu Xylitnaphta, während es sich in xylitsaures Kali verwandelt, mit dem sich die Xylitnaphta sogleich verbindet und so der weitern Einwirkung des Kaliums entgeht.

2 At.	Mesiten	$C_{12}H_{24}O_6$
2 -	Kalium	K_2

zerfallen in:

1 At.	xylits. Kali	$C_4H_6\ O_2{}^1/_2K$
1 -	Xylitnaphta	$C_6H_{12}O_1{}^1/_2$
1 -	Holzätherkali	$C_2H_6\ O_2\ K$
		$C_{12}H_{24}O_6\ K_2$.

Die Producte der Einwirkung des Kaliums auf Mesiten entstehen gleichsam in demselben Momente; es können eigentlich keine verschiedenen Stadien der Zersetzung unterschieden werden. Das Kali, das durch Desoxydation des Mesitens entsteht, reicht immer gerade hin, um das ganze Product der Desoxydation, den Mesit, sogleich in eine Verbindung von xylitsaurem Kali mit Xylitnaphta und in Holzätherkali zu zerlegen. Bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Mesiten herrscht im Anfange blos die Neigung des erstern vor, sich mit der acetyligen Säure zu verbinden und den Holzäther als Holzgeist abzuscheiden; hiervon unabhängig sind die Reductionen, welche das gebildete xylitsaure Kali allmählig hervorbringt.

Warum weder bei der Destillation von kleesaurem Kali und Schwefelsäure mit Mesiten kleesaurer Holzäther, noch bei der Destillation einer grossen Menge von Schwefelsäure mit Mesiten schwefelsaurer Holzäther entstehen, wodurch sich das Mesiten von dem Xylit unterscheidet, hat wohl seinen Grund darin, dass die acetylige Säure viel schwieriger aus ihrer Verbindung mit Holzäther durch andere Säuren auszuscheiden ist, als die Xylitsäure, welche schwächer saure Eigenschaften zeigt und überhaupt leichter zerstörbar ist. Noch beständiger als das Mesiten verhält sich natürlich in dieser Beziehung der acetylsaure Holzäther. Es fragt sich nun aber, warum das Mesiten und der essigsaure Holzäther durch Schwefelsäurehydrat in niedriger Temperatur zerlegt werden, während bei der Temperatur, die zur Bildung von schwefelsaurem Holzäther erforderlich ist, die acetylige Säure und die Acetylsäure aus ihren Verbindungen mit Holzäther nicht ausgeschieden werden. Diess erklärt sich dadurch, dass im erstern Falle zu der Verwandt-

schaft der Schwefelsäure zum Holzäther noch die Neigung von Schwefelsäurehydrat kommt, sich mit dem schwefelsauren Holzäther zu verbinden. Durch diese Aeusserung der prädisponirenden Verwandtschaft des Schwefelsäurehydrats wird die Verwandtschaft der Oxydationsstufe des Acetyls zum Holzäther überwunden. Im zweiten Falle kann sich die prädisponirende Verwandtschaft der Schwefelsäure nicht mehr äussern. Der essigsaure Holzäther z. B. ist aber eine viel neutralere Verbindung als der schwefelsaure Holzäther. Die Verwandtschaften des sauren und des basischen Körpers sind in dem erstern mehr befriedigt als in dem letztern, was schon das verschiedene Verhalten beider Verbindungen zu Wasser zeigt, indem sich der schwefelsaure Holzäther sehr bald bei Berührung mit Wasser in Holzgeist und in Holzätherschwefelsäure zerlegt, während der essigsaure Holzäther durch Wasser keine Veränderung erleidet. Die Schwefelsäure wird daher nicht geeignet sein, die Essigsäure aus dem essigsauren Holzäther abzuscheiden und an die Stelle derselben zu treten, da ausserdem die Essigsäure eine ziemlich beständige Säure ist. Dasselbe gilt auch von dem Mesiten und der acetyligen Säure.

Die Xylitnaphta.

Bildung. Die Xylitnaphta entsteht bei der Einwirkung von Kali, Kalium und Schwefelsäure auf Xylit, Mesit und Mesiten.

Es ist schon gezeigt worden, dass der Bildung der Xylitnaphta immer die Bildung von Mesit vorausgeht und dass erstere nur durch theilweise Reduction des letztern entsteht.

Darstellung. Man lässt nicht sehr viel Kalihydrat einige Zeit auf Xylit einwirken. Die beim Vermischen der zersetzten Masse mit Wasser erhaltene ölige Flüssigkeit, die, wenn die Menge des angewandten Kali's nicht zu gross war, grösstentheils aus Xylitnaphta und aus Mesit besteht, wird, nach Entfernung des Xylitharzes durch Destillation mit Wasser, für sich mit dem Thermometer destillirt. Was zwischen 100 und 120° übergeht, ist hauptsächlich Xylitnaphta. Um diese von kleinen Mengen Mesit und Xylitöl zu befreien, wird sie mehrmals umdestillirt, wobei die ersten und die letzten Portionen immer auf die Seite gethan werden. Liegt der Siedepunct der Flüssigkeit ziemlich constant bei 110°, so ist die Xylitnaphta beinahe ganz

rein, und die Analysen der verschiedenen Portionen, welche bei einer nochmaligen Destillation gesammelt werden, zeigen nur sehr unbedeutende Abweichungen in ihren Resultaten.

Eigenschaften. In reinem Zustande ist die Xylitnaphta eine farblose leichtflüssige Substanz, welche einen dem Pfeffermünzöl ziemlich ähnlichen Geruch und einen brennenden Geschmack besitzt. Ihr Siedepunct liegt bei 110°. Sie lässt sich unverändert überdestilliren. Sie ist leichter als Wasser und in letzterem nur sehr wenig löslich. Hingegen löst sie sich sehr leicht in Weingeist, Aether, Holzgeist und Xylit. Sie brennt mit hellleuchtender russender Flamme.

Zusammensetzung. Die Xylitnaphta besteht aus:

	Gef.	Ber.
C_6	66,82	67,12
H_{12}	11,08	10,95
$O_{1\frac{1}{2}}$	22,10	21,93
	100,00	100,00.

Löwig hatte bei der erwähnten Untersuchung über die Einwirkung von Kalium auf Holzgeist, zu welcher er aber, wie oben gezeigt worden, Xylit anwandte, schon die Xylitnaphta aufgefunden und analysirt. Das Material, welches er zur Analyse anwandte, enthielt noch eine kleine Menge von Mesit, indem er in 100 Th. C 66,64, H 10,23, O 23,13 fand.

Zersetzungen. 1) Bei der Behandlung von Xylitnaphta mit einem Ueberschusse von Kalihydrat entsteht eine schwarzbraune Masse, aus welcher Wasser ein dickes harziges Oel abscheidet, das ein Gemenge von Xylitöl und Xylitharz ist. Die wässrige Lösung liefert bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure Essigsäure; ausserdem enthält sie etwas Holzgeist.

2) Kalium wirkt sehr lebhaft auf Xylitnaphta ein, ohne dass dabei ein Gas entwickelt wird. Die Masse wird nach und nach ganz schwarzbraun und dick. Es werden hierbei ganz dieselben Producte gebildet, welche bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Xylitnaphta entstehen.

3) Xylitnaphta färbt sich beim Vermischen mit Schwefelsäure sogleich dunkelbraun; nach einiger Zeit hat das Gemenge eine dicke Consistenz angenommen. Verdünnt man hierauf dasselbe mit Wasser, so scheidet sich ein Oel ab, das aus unzer-

ıtzter Xylitnaphta, Xylitöl, braunem und gelbem Xylitharze ›steht. In der von diesem Oel getrennten Flüssigkeit ist Holzherschwefelsäure und Essigsäure enthalten, nebst einer Spur)n Harz.

Destillirt man ein Gemenge von gleichen Theilen Xylitıphta und Schwefelsäure, so bildet sich unter Entwickelung von ›hwefliger Säure Mesiten, Essigsäure und Methol; zurück .eibt eine schwarze kohlige Masse.

Ueber die Constitution der Xylitnaphta.

Die Eigenschaft der Xylitnaphta, mit Schwefelsäurehydrat olzätherschwefelsäure, mit Kalihydrat Holzgeist zu liefern, ›rechtigt uns, die Xylitnaphta als eine Holzätherverbindung zu ›trachten. Zieht man von ihrer Formel $C_6H_{12}O_{1\frac{1}{2}}$ 1 Atom olzäther C_2H_6O ab, so bleibt $C_4H_6O\frac{1}{2}$. Der Mesit $C_6H_{12}O_2$ ıd das Mesiten $C_6H_{12}O_3$ unterscheiden sich in ihrer Zusamensetzung von der Xylitnaphta blos durch einen grössern auerstoffgehalt. Da nun der Mesit oder das Acetyloxyd-Meıyloxyd wirklich durch Reduction in Xylitnaphta übergeht ıd diese bei der Destillation mit Schwefelsäure durch blosse xydation in acetyligsaures Methyloxyd $C_6H_{12}O_3$ verwan›lt wird, da ferner bei der Einwirkung von Kali, Kaım und Schwefelsäure auf Xylitnaphta Essigsäure entsteht, › ist anzunehmen, dass der Körper $C_4H_6O\frac{1}{2}$, der in der ylitnaphta mit Methyloxyd verbunden ist, eine wirkliche xydationsstufe des Acetyls ist. Die Xylitnaphta wäre hierıch Acetyloxydul-Methyloxyd $= (C_2H_6)O + (C_4H_6)O\frac{1}{2}$ oder $(C_2H_6)O + 2(C_4H_6) + O$. Die Erklärung für die Zersezıng derselben durch Kalihydrat kann dann folgendermaassen ›geben werden: das Acetyloxydul kann aus seiner Verbindung it Holzäther nicht als solches abgeschieden werden, sondern ı setzt sich im Momente seiner Ausscheidung in Xylitharz $(C_{12}H_{18})+3O$ um. Nimmt man nun an, dass diese Verbinıng sich mit 1 At. Kali verbindet, so findet nur ein kleiner heil des bei der Zersetzung der Xylitnaphta durch Kalihydrat ›geschiedenen Holzäthers Wasser vor, um sich in Holzgeist ı verwandeln; der überschüssige Holzäther wird mit Kalihy-'at die Verbindung von Holzätherkali und Holzgeist erzeugen.

12 At.	Xylitnaphta	$C_{72}H_{144}O_{18}$
7 -	Kalihydrat	$H_{14}\ O_{14}K_7$
		$C_{72}H_{158}O_{32}K_7$

liefern:

2 At.	Xylitharzkali	$C_{48}H_{72}\ O_8\ K_2$
2 -	Holzgeist	$C_4\ H_{16}\ O_4$
{5 -	Holzätherkali	$C_{10}H_{30}\ O_{10}K_5$
{5 -	Holzgeist	$C_{10}H_{40}\ O_{10}$
		$C_{72}H_{158}O_{32}K_7$.

Das Xylitharz wirkt nun wieder reducirend auf unzersetzte Xylitnaphta ein. Die Neigung des Kali's, sich mit einer stärkern Säure zu vereinigen, bestimmt das Radical des Xylitharzes $C_{12}H_{18}$, sich unter Sauerstoffaufnahme wieder in Acetyl umzusetzen; es bildet sich Essigsäure. Der Sauerstoff, der hierzu erforderlich ist, wird dem Acetyloxydul der Naphta entzogen, es entsteht dadurch ein neues Oxyd des mit dem Acetyl polymerischen Kohlenwasserstoffes $C_{12}H_{18}$, das Xylitöl $C_{12}H_{18}O$, während der Holzäther abgeschieden wird und mit Kalihydrat die Verbindung von Holzätherkali mit Holzgeist hervorbringt.

6 At.	Xylitnaphta	$C_{36}H_{72}O_9$
3 -	Kalihydrat	$H_6\ O_6\ K_3$
		$C_{36}H_{78}O_{15}K_3$
verlieren:		O_1
		$C_{36}H_{78}O_{14}K_3$.

Hieraus entstehen:

2 At.	Xylitöl	$C_{24}H_{36}O_2$
3 -	Holzätherkali	$C_6\ H_{18}O_6\ K_3$
3 -	Holzgeist	$C_6\ H_{24}O_6$
		$C_{36}H_{78}O_{14}K_3$.

Behandelt man die bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Xylitnaphta erhaltene Masse mit Wasser, so wird das Xylitharz abgeschieden, indem das damit verbundene Kali sich mit Wasser vereinigt; eben so zerlegt sich das Holzätherkali in Holzgeist und Kalihydrat. Dass bei der Zersetzung von Xylit durch Kalihydrat besonders das xylitsaure Kali reducirend auf die gebildete Xylitnaphta wirkt, versteht sich wohl von selbst.

Die Einwirkung von Kalium auf Xylitnaphta lässt sich folgendermaassen erklären: das Kalium entzieht dem Acetyloxydul mehrerer Atome Xylitnaphta Sauerstoff und verwandelt sich

Kali, während aus dem Acetyloxydul Xylitöl entsteht. Das
›bildete Kali zerlegt sogleich noch unzersetzte Xylitnaphta,
› bildet sich Xylitharz, mit dem sich das Kali vereinigt. Der
›wohl bei der Bildung des Xylitöles als auch bei der Bildung
›s Xylitharzes frei gewordene Holzäther findet nun aber kein
eies Kali vor, um sich mit demselben zu verbinden, er ver-
nigt sich daher theils mit dem Xylitöl theils mit dem Xylit-
ırzkali.

6	At.	Xylitnaphta	$C_{36}H_{72}O_9$
1	-	Kalium	K

›ben:

2	At.	Xylitöl	$C_{24}H_{36}O_3$
6	-	Holzäther	$C_{12}H_{36}O_6$
1	-	Kali	O K
			$C_{36}H_{72}O_9$ K.

erner:

6	At.	Xylitnaphta	$C_{36}H_{72}O_9$
1	-	Kali	O K
			$C_{36}H_{72}O_{10}K$

›ben:

1	At.	Xylitharz	$C_{24}H_{36}O_3$
1	-	Kali	O K
6	-	Holzäther	$C_{12}H_{36}O_6$
			$C_{36}H_{72}O_{10}K.$

Bei Behandlung dieser Verbindungen mit Wasser wird Xylitöl
ıd Xylitharz abgeschieden, während sich Holzgeist und Kali-
ydrat bilden.

Schwefelsäurehydrat zersetzt die Xylitnaphta in Holz-
herschwefelsäure und Acetyloxydul, welches letztere im Mo-
ente seiner Ausscheidung sich in Xylitharz umwandelt. Die-
›s entzieht noch unzersetzter Naphta Sauerstoff, das Acetyl-
ɣydul derselben geht in Xylitöl über, während der Holzäther
ch ebenfalls mit Schwefelsäure verbindet; es bildet sich hier-
›i durch Oxydation des Xylitharzes Essigsäure.

'erhalten des essigsauren Holzäthers zu Kali, Kalium und Schwefelsäure.

Eine Hauptstütze für die Ansicht, den Xylit, das Mesiten,
›n Mesit, die Xylitnaphta als Verbindungen von verschiede-

nen Oxydationsstufen des Acetyls mit Methyloxyd zu betrachten, ist das analoge Verhalten des acetylsauren Methyloxyds zu Kali, Kalium und Schwefelsäure, wie bereits schon mehrmals angedeutet worden ist. Bringt man wasserfreien essigsauren Holzäther mit Kalihydrat zusammen, so erhitzt sich das Gemenge und es scheidet sich sogleich ein flockiges schneeweisses Salz aus. Eine weitere Zersetzung wie beim Xylit findet nicht statt; man kann einen Ueberschuss von Kalihydrat zusetzen und das Gemenge mehrere Tage stehen lassen, dasselbe bleibt beinahe ganz weiss. Das Salz, das sich gebildet hat, wird auf ähnliche Weise in reinem Zustande dargestellt wie das xylitsaure Kali, nur hat man bei der Reinigung des erstern auf keine Einmengung von andern Zersetzungsproducten Rücksicht zu nehmen. Es ist eben so zerfliesslich wie das xylitsaure Kali und muss deshalb auch unter der Luftpumpe getrocknet werden. Es stellt ein feines mehlartiges Pulver dar. Seine Zusammensetzung ist der des xylitsauren Kali's analog. Es besteht nämlich aus 6 At. essigsaurem Kali und 1 At. essigsaurem Holzäther $=6(C_4H_6O_3+KO)+(C_4H_6O_3+C_2H_6O)$.

	Gef.	Ber.
C_{30}	29,57	27,54
H_{48}	4,97	3,59
O_{22}	21,66	26,39
$\dot{K}_6$	43,80	42,48
	100,00	100,00.

Behandelt man es mit wenig Wasser und trocknet es bei gelinder Hitze wieder ein, so entweicht essigsaurer Holzäther und es bleibt essigsaures Kali. Ausser diesem Doppelsalze bildet sich bei der Einwirkung von Kalihydrat auf essigsauren Holzäther nichts als Holzgeist. Dass das Salz nicht reducirend auf noch unzersetzten essigsauren Holzäther wirken kann, versteht sich von selbst.

Kalium wirkt ziemlich lebhaft unter Wärmeentwickelung auf essigsauren Holzäther ein, ohne dass dabei ein Gas entwikkelt wird. Es scheidet sich sogleich ein weisses Salz in Flokken aus. Gegen das Ende der Reaction färbt sich die Masse ein wenig braun. Destillirt man dann das Ganze auf dem Wasserbade, so geht blos unzersetzter essigsaurer Holzäther über. Wird die zurückbleibende Salzmasse mit Wasser übergossen

und abermals der Destillation unterworfen, so erhält man ein Destillat, das aus Holzgeist und noch etwas unzersetztem essigsaurem Holzäther besteht. Die rückständige alkalische Lösung enthält das Kalisalz einer Säure, welche reducirende Eigenschaften zeigt und die durch Sauerstoffaufnahme sehr leicht in Essigsäure übergeht. Die braune Farbe der zersetzten Masse rührt von einer höchst geringen Menge von denselben unwesentlichen Zersetzungsproducten her, welche bei der Einwirkung von Kalium auf Xylit entstehen und einer allzuheftigen Einwirkung des Reagens zuzuschreiben sind.

Das Kalium entzieht der Essigsäure des essigsauren Holzäthers Sauerstoff; dadurch wird Kali gebildet, welches sich mit der niedrigern Oxydationsstufe des Acetyls und vielleicht auch mit dem Holzäther verbindet. Acetyloxyd kann sich durch diese Reduction nicht bilden, indem sonst bei Zersetzung des Gemenges von Acetyloxyd-Kali und Holzätherkali Aldehyd entstehen müsste. Die Essigsäure wird also entweder zu acetyliger oder zu unteracetyliger Säure reducirt. Welche von diesen beiden Oxydationsstufen des Acetyls entsteht, ist nach den vorhandenen Thatsachen nicht zu entscheiden, da die Zersetzung sich gleich gut erklären lässt, ob man die Bildung von acetyliger oder von unteracetyliger Säure annimmt.

Bei der ersten Annahme reicht der Sauerstoff der Essigsäure gerade hin, um acetyligsaures Kali zu bilden; der Holzäther vereinigt sich mit diesem Salze. Die Verbindung kann als $(KO+C_4H_6O_2)+(C_2H_6O)$ oder als ein basisches Salz betrachtet werden, in welchem der Holzäther 1 At. Kali vertritt $\left.\begin{matrix}KO\\C_2H_6O\end{matrix}\right\}+C_4H_6O_2$. Sie zerfiele dann durch Wasser in Holzgeist und in neutrales acetyligsaures Kali. Der Holzäther kann sich nicht mit Kali verbinden, indem sonst ein zweites Atom Kalium einem zweiten Atom essigsaurem Holzäther Sauerstoff entziehen müsste. Dadurch wären aber die Bedingungen zur Bildung von Mesiten oder Xylit und der daraus durch weitere Reduction entstehenden Producte gegeben, allein wir haben gesehen, dass keine dieser Substanzen entsteht.

Nach der zweiten Annahme entsteht Holzätherkali, das aber auf 1 At. Kali 2 At. Holzäther enthält. Die Sauerstoffmenge, welche die Essigsäure des essigsauren Holzäthers ab-

giebt, um sich in unteracetylige Säure zu verwandeln, oxydirt gerade so viel Kalium, als Kali nothwendig ist, die unteracetylige Säure und den Holzäther zu binden. Dass das unteracetyligsaure Kali nicht reducirend auf essigsauren Holzäther wirken kann, versteht sich von selbst.

2 At.	essigsaurer Holzäther	$C_{12}H_{24}O_8$
3 -	Kalium	K_3

zerfallen in:

2 At.	unteracetyligs. Kali	$C_8\ H_{12}O_5K_2$
1 -	Holzätherkali	$C_4\ H_{12}O_3K$
		$C_{12}H_{24}O_8K_3$.

Schwefelsäurehydrat mischt sich mit essigsaurem Holzäther unter schwacher Wärmeentwickelung. Gleich anfangs beginnt schon die Zersetzung des letztern. Dieselbe ist nach einigen Tagen vollständig vollendet, Wasser scheidet aus dem Gemenge nichts mehr aus, der Geruch des Aethers ist verschwunden, die Flüssigkeit hat hingegen den Geruch einer starken Essigsäure; sie ist kaum gelblich gefärbt und enthält ausser überschüssiger Schwefelsäure, Holzätherschwefelsäure und Essigsäure keine andern Substanzen. Die Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf essigsauren Holzäther besteht also ganz einfach in der Bildung von Holzätherschwefelsäure und Essigsäurehydrat.

Bei der Destillation von essigsaurem Holzäther mit Schwefelsäure erhält man ein wässriges Destillat, das nichts als Essigsäure und schweflige Säure enthält; als Rückstand bleibt eine schwarze kohlige Masse.

Das Xylitöl.

Bildung. Das Xylitöl wird bei der Einwirkung von Kali, Kalium und Schwefelsäure auf Xylit, Mesit und Xylitnaphta und von Kali und Schwefelsäure auf Mesiten gebildet. Seiner Entstehung aus dem Xylit, Mesit und Mesiten geht immer die Bildung von Xylitnaphta vorher, wie eben gezeigt wurde.

Darstellung. Man lässt eine sehr grosse Menge von Kalihydrat auf Xylit längere Zeit einwirken. Das beim Verdünnen der zersetzten Masse mit Wasser abgeschiedene Oel, das fast blos aus Xylitöl und Xylitharz besteht, wird mit Wasser einer Destillation unterworfen, wobei das Xylitharz zurückbleibt. Das übergegangene Oel wird alsdann mehrmals für sich umdestillirt, wobei das bis zu 200° Uebergehende immer auf die

ite gethan wird. Dadurch wird bezweckt, allfällig noch vor-
ndene Xylitnaphta, welche sehr hartnäckig von dem Xylitöl
rückgehalten wird, vollständig zu entfernen.

Eigenschaften. Das vollkommen reine Xylitöl ist eine farb-
se Flüssigkeit. Es ist leichter als Wasser und in demselben
inahe unlöslich; hingegen löst es sich sehr leicht in Wein-
ist, Holzgeist, Xylit und Aether. Es besitzt einen bittern
ennenden Geschmack und einen eigenthümlichen Geruch. Sein
edepunct liegt weit über 200°, wobei es ohne Zersetzung
erdestillirt werden kann. Es brennt mit einer hellleuchtenden
ssenden Flamme.

Zusammensetzung. Das Xylitöl besteht aus:

	Gef.		Ber.
C_{12}	*a.* 80,47	*b.* 81,38	81,22
H_{18}	10,42	10,36	9,94
O	9,11	8,26	8,84
	100,00	100,00	100,00.

Die Analyse *a* bezieht sich auf Xylitöl, das durch Ein-
irkung von Kalihydrat auf Xylit erhalten wurde; das zur
nalyse *b* angewandte Xylitöl wurde bei der Einwirkung von
hwefelsäure auf Xylit erhalten.

Auch diese Substanz hat Löwig schon bei seinen Ver-
ichen über die Einwirkung des Kaliums auf Holzgeist (Xylit)
halten und analysirt. Die Resultate seiner Analysen stimmen
llkommen mit denen von Weidmann und mir überein. (Lö-
ig fand in 100: C 80,94, H 10,27, O 8,79.)

Das Xylitöl ist wahrscheinlich ein Oxyd des mit dem Ace-
l polymerischen Radicals $C_{12}H_{18} \cdot C_{12}H_{18} + O = 3(C_4H_6)\,O$.

Zersetzungen. 1) Setzt man das Xylitöl längere Zeit bei
ner Temperatur von 50—80° der Luft aus, so verwandelt es
ch vollständig in braunes Xylitharz. $C_{12}H_{18}O$ oxydirt sich
ı $2(C_{12}H_{18}) + 3O$.

2) Kalium wirkt nur sehr langsam auf Xylitöl ein; es
uert sehr lange, bis nur eine kleine Menge von Kalium ver-
hwunden ist, selbst wenn man die Einwirkung durch Wärme
terstützt. Das Oel färbt sich braun und verdickt sich; es
ndet keine Gasentwickelung statt. Das bei Behandlung der
rsetzten Masse mit Wasser abgeschiedene braune Oel ist ein

Gemenge von unverändertem Xylitöl mit einem Harze, das in seinen äusseren Eigenschaften fast ganz mit dem Xylitharz übereinkommt, nur schwieriger schmelzbar als dieses ist. In seiner Zusammensetzung weicht es aber von dem Xylitharze bedeutend ab. Es besteht aus:

	Gef.	Ber.
C_{48}	82,82	83,04
H_{72}	10,21	10,17
O_3	6,97	6,79
	100,00	100,00.

In derselben Flüssigkeit ist essigsaures Kali enthalten.

4 At. Xylitöl $C_{48}H_{72}O_4$
— 1 - Sauerstoff O

= 1 At. des Harzes $C_{48}H_{72}O_3 = 2(C_{24}H_{36}) + 3\,O$.

Der Sauerstoff, den viele Atome Xylitöl verlieren, indem dieses Harz entsteht, wird dazu verwandt, Kalium in Kali und durch den Einfluss des gebildeten Kali's Xylitöl zu Essigsäure zu oxydiren, welche sich dann mit dem Kali vereinigt.

3) Wird Xylitöl mit Kalihydrat zusammengebracht, so wird die Mischung unter Erwärmung braun und zuletzt schwarz, und nach einiger Zeit erstarrt das Ganze zu einer steinharten Masse. Es bildet sich hierbei ebenfalls essigsaures Kali und ein Harz, das ohne Zweifel dasselbe ist, das bei der Einwirkung des Kaliums auf Xylitöl entsteht. Das Kali bestimmt 1 At. Xylitöl, mehreren anderen Atomen Xylitöl Sauerstoff zu entziehen und sich dadurch in Essigsäure umzuwandeln, während das theilweise reducirte Xylitöl in das Harz übergeht.

4) Xylitöl mischt sich mit Schwefelsäure in allen Verhältnissen; es wird dabei dunkelbraun und dickflüssig, während sich zugleich etwas schweflige Säure entwickelt. Vermischt man nach einiger Zeit das Gemenge mit Wasser, so wird ein dickes dunkelbraunes Oel abgeschieden, das aus unverändertem Xylitöl und Xylitharz besteht. Die wässrige Flüssigkeit enthält Schwefelsäure, schweflige Säure und Spuren von Essigsäure und dem Harze. — Die Einwirkung der Schwefelsäure auf Xylitöl ist also blos eine oxydirende: $(C_{12}H_{18})O$ verwandelt sich in $(C_{12}H_{18})O_{1\frac{1}{2}} = 2(C_{12}H_{18}) + 3\,O$.

Die geringe Menge von Essigsäure, welche nebenbei entsteht, bildet sich durch einen weiter fortgeschrittenen Oxyda-

tionsprocess, bei welchem das Radical $C_{12}H_{18}$ in das Radical C_4H_6 zerfällt. Diese Zersetzung geht aber höchst langsam von Statten. Bei der Destillation von Xylitöl mit Schwefelsäure entwickelt sich schweflige Säure, es geht Methol und Essigsäure über und zurück bleibt eine schwarze Masse. Auf die Bildung des Methols werde ich weiter unten zurückkommen.

Das braune Xylitharz.

Bildung. Das braune Xylitharz entsteht bei der Einwirkung von Kali, Kalium und Schwefelsäure auf Xylit, Mesit und Xylitnaphta, von Kali und Schwefelsäure auf Mesiten. Seiner Entstehung aus Xylit, Mesit und Mesiten muss jedoch immer die Bildung der Xylitnaphta vorangehen. Ferner bildet es sich durch Oxydation des Xylitöles an der Luft und durch Schwefelsäure.

Darstellung. Am leichtesten gewinnt man das braune Xylitharz, wenn man eine grössere Menge von Kalihydrat einige Zeit auf Xylit einwirken lässt. Die Reaction wird, nachdem sich eine ziemliche Quantität von dem Harze gebildet hat, was an der braunen Farbe zu sehen ist, unterbrochen, damit nicht das Kali auf das gleichzeitig gebildete Xylitöl einwirken kann, wobei sich, wie gezeigt wurde, ebenfalls ein Harz bildet, welches sich schwer von dem Xylitharze trennen liesse. Zu dem Ende vermischt man die Masse mit Wasser. Das dabei abgeschiedene Oel wird alsdann mit Wasser destillirt, wobei das Xylitharz zurückbleibt. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis nicht die geringste Menge von Oel mehr übergeht. Das Harz wird nun in Weingeist gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade eingedunstet und der geschmolzene Rückstand noch längere Zeit auf demselben behandelt.

Eigenschaften. Das braune Xylitharz hat im reinen Zustande eine rothbraune Farbe, ist bei 15—20° weich und zäh, bei niedrigerer Temperatur aber spröde. Es schmilzt unter dem Siedepuncte des Wassers. In höherer Temperatur (ungefähr bei 140°) wird es zersetzt. Es ist schwerer als Wasser und darin vollkommen unlöslich, hingegen sehr leicht löslich in Weingeist, Xylit und Aether. Die weingeistige Lösung reagirt nicht sauer; eine weingeistige Lösung von essigsaurem Bleioxyd bringt

in derselben keinen Niederschlag hervor. In wässriger Kalilösung ist es unlöslich.

Zusammensetzung. Das braune Xylitharz besteht aus:

	Gef.	Ber.
C_{24}	78,85	79,22
H_{36}	9,53	9,52
O_3	11,62	11,26
	100,00	100,00.

Es ist polymer mit dem Acetyloxydul. Seine Bildung aus Xylitöl durch blosse Oxydation des letztern an der Luft macht es sehr wahrscheinlich, dass es ein höheres Oxyd desselben Radicals ist, welches im Xylitöle vorkommt, also $= 2(C_{12}H_{18}) + 3O$.

Zersetzungen. Das braune Xylitharz löst sich in Schwefelsäurehydrat beinahe in allen Verhältnissen, es findet schwache Erwärmung statt, es entwickelt sich schweflige Säure und man erhält eine schwarze schmierige Masse. Behandelt man diese nach längerer Zeit mit Wasser, so scheidet sich ein Harz aus; in der etwas braun gefärbten Flüssigkeit sind ausser Schwefelsäure, schwefliger Säure und Spuren von Essigsäure und Harz keine anderen Stoffe enthalten. Digerirt man das ausgeschiedene Harz mit 70$\frac{0}{0}$haltigem Weingeist, so löst sich in demselben unverändertes braunes Xylitharz, während ein braunes Pulver zurückbleibt, das selbst in wasserfreiem Alkohol höchst schwierig löslich ist. Gelbes Xylitharz wird bei der Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf braunes Xylitharz nicht gebildet. Das braune Pulver ist ein eigenthümlicher harzartiger Körper, der bei 100° noch nicht weich wird, sondern erst in einer viel höheren Temperatur zu einer schwarzen Masse zusammenschmilzt. In Wasser ist er unlöslich, in wasserfreiem Holzgeist und Weingeist sehr schwierig löslich; hingegen löst er sich leicht in Aether und Xylit. Von Kalilauge wird er nicht angegriffen. Er besteht aus:

	Gef.	Ber.
C_{48}	83,27	84,00
H_{64}	9,38	9,14
O_3	7,35	6,86
	100,00	100,00.

$C_{48}H_{64}O_3 = 2(C_{24}H_{32}) + 3O.$

Er enthält also 8 At. Wasserstoff und 3 At. Sauerstoff weniger als das Xylitharz. Seine Bildung aus dem letztern be-

steht demnach in einer Erzeugung von Wasser aus den Elementen der Verbindung, bedingt durch die Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser, und in einer Oxydation von Wasserstoff durch Schwefelsäure zu Wasser.

	2 At. Xylitharz	$C_{48}H_{72}O_6$
zerfallen in:		
	1 At. schwer schmelzbares Harz	$C_{48}H_{64}O_3$
	3 - Wasser	$H_6\ O_3$
	2 - Wasserstoff	H_2
		$C_{48}H_{72}O_6$.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Xylit, Mesit und Xylitnaphta bildet sich das schwer schmelzbare Harz nicht, das bei der Zersetzung des braunen Xylitharzes durch Schwefelsäure entsteht. Diess hat seinen Grund darin, dass die Schwefelsäure bei der Einwirkung auf Xylit u. s. w. durch die Bildung von Holzätherschwefelsäure etwas verdünnt wird und dann ihre wasserbildende Kraft nicht mehr auf das braune Xylitharz ausüben kann. Hingegen kann die Schwefelsäure auf das letztere immer noch katalytisch einwirken und einen Theil desselben in gelbes Xylitharz umwandeln.

Dass bei der Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf braunes Xylitharz allein kein gelbes Xylitharz gebildet wird, findet wohl die Erklärung darin, dass, sobald die Schwefelsäure eine Wirkung ausübt, dieselbe in diesem Falle gleich so stark ist, dass das schwer schmelzbare Harz entsteht. Man könnte auch annehmen, das braune Xylitharz werde zuerst in das gelbe umgesetzt, welches aber im gleichen Momente die weitere Zersetzung erleide.

Bei der Destillation von braunem Xylitharz mit Schwefelsäure bildet sich Essigsäure, schweflige Säure und Methol, letzteres aber nur in geringer Menge. Als Rückstand bleibt eine schwarze Masse.

Das gelbe Xylitharz.

Bildung. Bei der Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf Xylit, Mesit und Xylitnaphta, ohne Zweifel durch katalytischen Einfluss der Schwefelsäure auf das vorher entstandene braune Xylitharz.

Darstellung. Das nach der Zersetzung des Xylits durch

Schwefelsäure bei Zusatz von Wasser abgeschiedene Oel wird mit Wasser destillirt. Es bleibt ein Gemenge von braunem und von gelbem Xylitharz zurück. Dasselbe wird in wasserfreiem Alkohol gelöst und die Lösung mit 70$\frac{0}{0}$ haltigem vermischt, wodurch das gelbe Xylitharz niedergeschlagen wird, während das braune gelöst bleibt. Das auf diese Weise ausgeschiedene gelbe Harz wird wiederholt in starkem Weingeist gelöst und wieder durch schwächern gefällt, um es von noch anhängendem braunem Xylitharz vollständig zu reinigen, und dann längere Zeit auf dem Wasserbade geschmolzen.

Eigenschaften. Das gelbe Xylitharz stellt eine rothgelbe spröde Masse dar. Es wird beim Reiben nicht weich wie das braune. Sein Schmelzpunct liegt weit über dem Siedepuncte des Wassers. In starkem Weingeist und Aether ist es mit gelber Farbe löslich, in schwachem Weingeist ist es beinahe unlöslich. Durch Kalilauge wird es nicht verändert. Seine weingeistige Lösung giebt mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd nur unter Zusatz von Ammoniak einen gelben flockigen Niederschlag.

Zusammensetzung. Das gelbe Xylitharz ist gleich zusammengesetzt wie das braune. In 100 Theilen wurden C 80,12, H 10,04, O 9,66 gefunden. Wahrscheinlich sind die beiden Harze isomere Verbindungen, und während das braune Xylitharz $2(C_{12}H_{18})+3O$ ist, kann man das gelbe als $C_{24}H_{36}+3O$ betrachten.

Durch Schwefelsäurehydrat erleidet das gelbe Xylitharz dieselbe Zersetzung wie das braune.

Das Methol.

Bildung. Das Methol bildet sich bei der Destillation von Schwefelsäure mit Xylit, Mesit, Mesiten, Xylitnaphta, Xylitöl und Xylitharz.

Darstellung. Man erhält das Methol am besten durch Destillation von gleichen Theilen Xylit und Schwefelsäure auf die schon früher angegebene Weise. Die obere Schicht des Destillates, welche grösstentheils aus Methol besteht, aber auch schweflige Säure, Mesiten und schwefelsauren Holzäther enthält, wird mit Wasser und hernach mit verdünnter Kalilösung geschüttelt und dann destillirt, wobei die ersten und die letzten

ortionen auf die Seite gethan werden. Da die letzten Antheile lesiten und schwefelsaurer Holzäther dem Methol sehr stark ıhängen, so muss diese fractionirte Destillation mehrmals wieerholt werden, so lange, bis der Geruch der Flüssigkeit nicht ehr an schwefelsauren Holzäther erinnert. Hierauf wird das lethol durch Chlorcalcium entwässert und zuletzt über geannntem Kalke rectificirt.

Eigenschaften. Im reinen Zustande ist das Methol vollommen farblos. Es ist leichtflüssig und leichter als Wasser, ı welchem es fast unlöslich ist. Sein Siedepunct liegt ungeıhr bei 175°, wobei es unverändert überdestillirt werden kann. s hat einen dem des Terpentinöles ähnlichen Geruch und eien brennenden Geschmack. Dem Einflusse der Luft ausgeetzt, verändert es sich selbst in der Wärme nicht.

Zusammensetzung. Das Methol ist polymer mit dem Acel. Es besteht aus:

	Gef.	Ber.
C_4	88,97	89,09
H_6	11,02	10,91
	99,99	100,00.

Wir werden sogleich eine Verbindung des Methols mit chwefelsäure kennen lernen, welche berechtigt, für das Meıol die Formel $C_{12}H_{18}$ festzustellen.

In unserer ersten Arbeit haben Weidmann und ich die usammensetzung des Methols zu $C_{20}H_{30}O$ gefunden. Diese 'erschiedenheit der Resultate rührt ohne Zweifel daher, dass ir zu unseren früheren Analysen Methol anwandten, das och nicht vollständig frei von Mesiten und schwefelsauem Holzäther war. Damals verleitete uns auch das Resultat er Analyse, das Methol für identisch mit dem Oele des Holzeistes von Kane zu halten, mit dem es, besonders wenn es och durch eine geringe Quantität der genannten Stoffe verunreinigt ist, in seinen äusseren Eigenschaften Aehnlichkeit hat.

Verhalten des Methols zu Schwefelsäurehydrat.

Das Methol lässt sich nicht mit Schwefelsäure mischen. 'm die beiden Stoffe daher in nähere Berührung zu bringen, ıuss man das Gemenge beständig umschütteln. Nach und nach erändert sich das Methol und in dem Maasse schwärzt sich die

Schwefelsäure; dabei entwickelt sich viel schweflige Säure, so dass man das Gefäss, worin die Reaction vorgeht, bisweilen öffnen muss. Es sind viele Tage erforderlich, bis das Methol ganz verschwunden ist. Je öfter aber das Umschütteln der Masse wiederholt wird, desto schneller geht die Zersetzung vor sich. Setzt man alsdann Wasser hinzu, so trennt sich das Ganze in 3 Schichten, eine untere wässrige, beinahe farblose, eine mittlere schwarze dickflüssige und eine obere, gelblich gefärbte. Die beiden letzteren lassen sich wegen der Dickflüssigkeit nicht von einander scheiden. Die davon getrennte wässrige Schicht enthält Schwefelsäure, schweflige Säure und eine saure Verbindung von Schwefelsäure mit Methol. Um das Kalksalz dieser neuen Säure darzustellen, wird die Flüssigkeit mit Kalk gesättigt, die Lösung filtrirt und abgedampft. Bei der Behandlung des Rückstandes mit Weingeist bleibt noch etwas Gips zurück; nach dem Verdunsten des Weingeistes erhält man das reine Kalksalz der Metholschwefelsäure, welches folgende Eigenschaften besitzt:

Es ist weiss und krystallinisch, löst sich leicht in Wasser, beim Kochen der Lösung wird es nicht zersetzt. In Weingeist ist es ziemlich leicht löslich. In höherer Temperatur wird es zersetzt; es entweicht im Anfange ein öliger Körper, der ganz die Eigenschaften des Methols besitzt, später schwärzt sich die Masse und entwickelt schweflige Säure. Der metholschwefelsaure Kalk besteht aus:

	Gef.	Ber.
C_{12}	38,45	38,44
H_{18}	4,90	4,70
$\dddot{S}_2$	41,52	41,96
$\dot{C}a_1$	16,02	14,90
	100,89	100,00.

Das Salz kann hiernach als $\dot{C}a\dddot{S} + (C_{12}H_{18})\dddot{S}$ oder als $\dot{C}a + C_{12}H_{16}\dddot{S} + \dot{H}$ betrachtet werden. Nach der ersten Formel, welcher wohl der Vorzug gegeben werden kann, hat es eine dem schwefelsauren Aethyloxyd-Aetherol $\dot{A}e\dddot{S} + (C_4H_8)\dddot{S}$ analoge Zusammensetzung. Das Methol ist also ohne Zweifel $C_{12}H_{18}$; es verbindet sich mit Schwefelsäure zu Metholschwe-

felsäure, welche wahrscheinlich im freien Zustande die Zusammensetzung $C_{12} H_{18} \dddot{S} + \dot{H} \dddot{S}$ hat.

Das erwähnte Gemenge der öligen Schichten besteht aus unzersetztem Methol und einem neuen Harze, dem Metholharze. Um letzteres darzustellen, wird die Masse mit Wasser destillirt, mit welchem das Methol übergeht, während das Harz zurückbleibt. Durch Behandeln mit Weingeist kann man diesem ohne Verlust den kleinsten Gehalt an Methol noch entziehen, da sich letzteres leicht in Weingeist löst, das Metholharz hingegen darin unlöslich ist. Es wird hierauf in Aether gelöst und die ätherische Lösung auf dem Wasserbade verdunstet.

Das Metholharz stellt bei der gewöhnlichen Temperatur eine weiche schwarze Masse dar, die bei gelinder Wärme schon vollkommen flüssig wird. Es ist schwerer als Wasser und in diesem sowohl als in Weingeist und Holzgeist unlöslich. Hingegen löst es sich leicht in Aether und Xylit. Es besteht aus $C_{24} H_{32} O = (C_{24} H_{32}) O$.

	Gef.	Ber.
C_{24}	86,00	85,96
H_{32}	9,57	9,35
O_1	4,43	4,69
	100,00	100,00.

Das Metholharz entsteht aus dem Methol, indem in 2 At. des letztern durch die Schwefelsäure 4 At. Wasserstoff oxydirt werden und mit $C_{24} H_{32}$ 1 At. Sauerstoff in Verbindung geht.

3 At.	Methol	$C_{24}H_{36}$
3 -	Sauerstoff	O_3
		$C_{24}H_{36}O_3$

liefern

1 At.	Metholharz	$C_{24}H_{32}O$
2 -	Wasser	$H_4 O_2$
		$C_{24}H_{36}O_3$.

Das Methol kann als das Radical des Xylitharzes und des Xylitöles betrachtet werden:

Methol	$C_{12}H_{18}$
Xylitöl	$C_{12}H_{18} + O$
Xylitharz	$2(C_{12}H_{18}) + 3O$.

Hiergegen scheint zwar zu sprechen, dass keiner der letzteren Körper bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Me-

thol gebildet wird; allein es fragt sich doch, ob dieselben vielleicht nicht durch Behandlung des Methols mit solchen oxydirenden Mitteln entstehen können, welche weniger wasserbildend einwirken würden als die Schwefelsäure. Bei der Destillation von Methol mit Schwefelsäure bildet sich nur sehr wenig Essigsäure, ein Theil des Methols geht unverändert über, es entwickelt sich schweflige Säure und zurück bleibt eine kohlige Masse.

Nach dem Vorhergehenden wird man sich nun leicht eine Erklärung von der Bildung des Methols verschaffen können.

Bei der Zersetzung der Verbindungen des Holzäthers mit den niedrigeren Oxydationsstufen des Acetyls finden durch das abgeschiedene Oxyd in höherer Temperatur die gleichen Reductionen statt wie bei der gewöhnlichen Temperatur, nur dass dieselben im erstern Falle momentan auf einander folgen und nicht mit der Bildung des Xylitöles enden. Die Neigung der Schwefelsäure, sich mit einem basischen Körper, wie das Methol, zu verbinden, und die höhere Temperatur bestimmen einen Theil des Xylitöles, seinen Sauerstoff an einen andern Theil abzugeben, welcher zugleich auch von Schwefelsäure Sauerstoff aufnimmt und sich in Essigsäure verwandelt. Das Resultat hiervon ist die Bildung von Metholschwefelsäure, welche durch höhere Temperatur und durch Mitwirkung von Wasser, das durch die Bildung von schwefliger Säure aus Schwefelsäurehydrat frei wird, sich in Methol und Schwefelsäure zerlegt. Durch allzustarke Einwirkung der Schwefelsäure wird auch ein Theil der vorhandenen Körper in Kohlensäure, Wasser und die schwarze Masse zerlegt.

Dass durch die Einwirkung von Kalium auf Xylitöl blos wieder ein anderes Oxyd und kein Methol entsteht, hat wohl seinen Grund darin, dass das Kalium einen Körper zu bilden strebt, der gegen das Kali noch elektro-negative Eigenschaften besitzt, während die Schwefelsäure eine Substanz von entgegengesetzten Eigenschaften zu bilden sucht.

In dem Vorliegenden haben wir eine Reihe von Körpern betrachtet, welche für die Theorie der organischen Radicale von besonderem Interesse sind. Wir haben 5 Verbindungen kennen

gelernt, in welchen das basische Methyloxyd mit verschiedenen Oxydationsstufen des Radicals der Essigsäure, des Acetyls, verbunden ist. Dieselben werden durch Kali und Schwefelsäure ganz auf analoge Weise zerlegt, wie die Verbindungen von unorganischen Oxyden. Sie können durch Oxydation und Desoxydation in einander übergeführt werden; die Oxydation und Desoxydation erstreckt sich aber hierbei immer nur auf das Oxyd des Acetyls, das Methyloxyd bleibt unverändert. Die unteracetylige Säure dės Xylits kann durch Sauerstoffaufnahme in acetylige Säure, in Acetylsäure — durch Sauerstoffabgabe in Acetyloxyd und Acetyloxydul übergeführt werden. Die Acetylsäure, die unteracetylige Säure, die acetylige Säure, das Acetyloxyd können von dem Holzäther an andere Basen, z. B. an Kali, übergetragen, sie können aus ihren Verbindungen durch Säuren abgeschieden werden; die niedrigeren Oxydationsstufen werden aber in diesem Falle durch Sauerstoffaufnahme sogleich zu der höchsten, zu Acetylsäure, oxydirt. — Das Acetyloxydul existirt hingegen nur in seiner Verbindung mit Holzäther. Versucht man es abzuscheiden, so erhält man zwar ein Oxyd von seiner Zusammensetzung, allein das Acetyl ist offenbar nicht mehr in demselben enthalten, es hat sich in den polymeren Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{18}$ umgesetzt. Das Xylitharz $2C_{12}H_{18}+O_3$ verändert sich an der Luft nicht und es geht durch oxydirende Mittel nur schwierig in Essigsäure über. Eben so kann auch aus dem Acetyloxydul durch Reduction nicht noch eine niedrigere Oxydationsstufe des Acetyls entstehen, es wird anstatt einer solchen Xylitöl gebildet, in welchem wieder das Radical $C_{12}H_{18}$ und nicht C_4H_6 enthalten ist. Entzieht man dem Xylitöl noch seinen Sauerstoff, so erhält man das Methol, den mit dem Acetyl polymeren Kohlenwasserstoff, der nur höchst schwierig unter Sauerstoffaufnahme in Acetyl umgesetzt werden kann.

Das Acetyl lässt sich also durch Reduction seiner Sauerstoffverbindungen nicht isoliren. Ist diess aber ein Grund, die Existenz desselben als Radical in der Essigsäure, in der Xylitsäure etc. zu läugnen? Ist es überhaupt ein Grund, die Ansicht von organischen Radicalen deswegen zu verwerfen, weil man noch nicht im Stande war, solche Radicale zu isoliren? Wenn ich eine organische Substanz habe, welche sich mit basischen Körpern unter gleichen Gesetzen verbindet, wie sich

z. B. die Schwefelsäure mit Basen vereinigt, so schliesse ich, dass diese Substanz, analog der Schwefelsäure, eine Säure sei. Ich entziehe ihr einen Theil Sauerstoff und erhalte dadurch eine schwächere Säure, welche sich unter gewissen Umständen durch Sauerstoffaufnahme wieder in die stärkere Säure umwandeln kann, gerade so, wie ich Schwefelsäure zu schwefliger Säure reduciren und diese wieder zu Schwefelsäure oxydiren kann.

Die Reduction der stärkern organischen Säure in die schwächere und die Oxydation der schwächern in die stärkere kann ich durch verschiedene Mittel bewerkstelligen. Ich finde mich hierdurch berechtigt, die beiden Verbindungen als Oxydationsstufen eines und desselben Radicals zu betrachten, gerade wie die Schwefelsäure und die schweflige Säure Oxyde desselben Radicals, des Schwefels, sind. Kann ich auch dieses organische Radical aus seinen Verbindungen nicht wie den Schwefel isoliren, so sehe ich es doch deutlich in seinen Verbindungen die Rolle eines einfachen Körpers spielen.

In den Fluorverbindungen erkannte man schon lange aus der Analogie derselben mit den Chlor- und Sauerstoffverbindungen einen einfachen Körper, ohne ihn jedoch isolirt zu haben.

Die hypothetische Annahme des Fluors scheint sich durch die Versuche von Knox in neuerer Zeit zu bestätigen.

Hypothesen, welche durch die Analogie der organischen Verbindungen mit den unorganischen hervorgerufen werden, fördern gegenwärtig die Wissenschaft wahrlich mehr als Theorien, welche die jüngere organische Chemie zur Mutter von der unorganischen werden lassen.

II.

Ueber die Umwandlung der Weinstein-, Citronen-, Schleim- und Gallussäure durch die Superoxyde des Bleies und Mangans.

Von

J. PERSOZ.

(Comptes rendus 1840. T. XI. p. 522.)

Döbereiner war der erste, der die merkwürdige Umwandlung der Weinsteinsäure in Ameisensäure bei der Einwirkung der Schwefelsäure und des Mangansuperoxyds bekannt

machte. Man hat diese Einwirkung durch die Annahme erklären wollen, dass die Schwefelsäure die Zersetzung des Superoxyds zu Manganoxydul bewirkt, um mit demselben ein Salz zu bilden, so dass 1 Aeq. Sauerstoff, frei geworden, sich zu den Elementen der Weinsteinsäure begebe, um dieselbe nach der folgenden Gleichung in Kohlensäure und Ameisensäure umzuwandeln:

$$3MnO_2 + 3\ddot{S} + C_4H_4O_5 = \begin{cases} C_2H_2O_3 + aq. \\ C_2O_4 \\ H_2O \\ 3\ddot{S}\dot{M}n. \end{cases}$$

Mich haben rein physikalische Betrachtungen, die ich später in einem Berichte darlegen werde, diese Ansicht verwerfen lassen und zu dem Schlusse gebracht, dass die Weinsteinsäure an sich selbst mittelst eines Superoxyds ohne Zutritt der Schwefelsäure müsse verändert werden können.

In der Absicht, diese Meinung zu rechtfertigen, setzte ich 1 Th. Weinsteinsäure mit 5 Th. Bleisuperoxyd und 10 Tht Wasser in innigste Berührung. Schon bei gewöhnlicher Temperatur fand die Einwirkung statt und that sich durch reichliche Entwickelung von Kohlensäure kund; das aufgefangene Gas verlöschte eine Wachskerze, trübte das Kalkwasser und wurde von Alkalien vollkommen absorbirt. Nachdem die Flüssigkeit einige Minuten dem Aufwallen überlassen worden war, wurde sie zur Abscheidung des unlöslichen Theiles filtrirt, abgedampf und so concentrirt, dass sie bei der Abkühlung Krystalle absetzte, die bald durchscheinend und prismatisch, bald undurchsichtig und rhomboëdrisch waren, aber in beiden Fällen nur Ameisensäure und Bleioxyd enthielten.

Was den unlöslichen Theil betrifft, so war er verschiedener Natur, je nachdem der Versuch mehr oder weniger lange dauerte und je nachdem man eine mehr oder weniger grosse Quantität Superoxyd angewandt hatte.

Bei den verschiedenen Versuchen, die ich anstellte, um die Einwirkung der Weinsteinsäure auf die Superoxyde kennen zu lernen, fand sich der unlösliche Theil gebildet bald aus Bleisuperoxyd und einer gewissen Quantität weinsteinsauren Bleioxyds, bald aus Bleisuperoxyd und einer gleichen Menge kohlensauren und weinsteinsauren Bleioxyds, bald aus Super-

oxyd und einer gewissen Menge kohlensauren Bleisalzes, bald endlich aus kohlensaurem und weinsteinsaurem Salze, wenn das Superoxyd in unzureichender Menge angewandt worden war. In folgender Weise prüfte ich die Natur dieses Rückstandes:

Nachdem ich ihn vollständig ausgewaschen hatte, um ihn vom ameisensauren Salze zu befreien, womit er noch getränkt war, behandelte ich ihn in der Wärme zu verschiedenen Malen mit Salpetersäure, die durch Wasser verdünnt war. Wenn der Rückstand in dieser Salpetersäure unlöslich war, so bestand er nur aus vollkommen reinem Bleisuperoxyd. 1 Gr. dieses Rückstandes, geglüht und zu schwefelsaurem Salze umgewandelt, lieferte 1,26 Gr. schwefelsaures Bleioxyd. Die Flüssigkeit, sorgfältig mit Ammoniak neutralisirt, lieferte einen Niederschlag, der, wohl gewaschen und mit Schwefelwasserstoff behandelt, eine Quantität Weinsteinsäure enthielt, die dem gebildeten weinsteinsauren Blei vollständig entsprechend war. Die so gewonnene Säure besass alle Eigenschaften der Weinsteinsäure und hatte keine Modification erlitten.

In dem Falle, wo das weinsteinsaure Bleioxyd ganz allein den Niederschlag bildete, enthielt die neutralisirte Flüssigkeit nur salpetersaures Ammoniak und salpetersaures Bleioxyd, während bei der Einwirkung der Weinsteinsäure auf Bleisuperoxyd eine Bildung von kohlensaurem Bleioxyd stattgehabt hatte. Dieser letzte Versuch, welcher deutlich darthut, dass die Weinsteinsäure mit Hülfe des Bleisuperoxyds sich in Ameisensäure umwandeln kann, ohne dass Schwefelsäure gegenwärtig ist, ist nichts desto weniger ungenügend für die Rechtfertigung der Ansicht, die ich aufzustellen wünsche, nämlich, dass die Umwandlung der Weinsteinsäure durch die Superoxyde in Folge einer Einwirkung stattfindet, die mit den so interessanten Erscheinungen des Wasserstoffsuperoxyds übereinkommt, und dass sie unabhängig von der angenommenen Austreibung eines Aequivalentes Sauerstoff ist; denn man könnte mir entgegnen, dass ein Theil der Weinsteinsäure dieselbe Rolle spiele wie die Schwefelsäure, das heisst, dass dieser Theil die Zersetzung des Superoxyds bewirke, indem er sich des Bleioxyds bemächtige, und dass das von der Weinsteinsäure aus dem Superoxyd verdrängte Aequivalent Sauerstoff dann dieselbe Rolle spiele wie das von der Schwefelsäure verdrängte Sauerstoffäquivalent.

Dieser Einwurf scheint um so besser begründet zu sein, da bisweilen unter der Zahl der durch diese Reaction erhaltenen Producte das weinsteinsaure Bleioxyd auftritt. Betrachtet man jedoch aufmerksamer die Erscheinungen bei dieser Einwirkung, so findet man eben in der Bildung des weinsteinsauren Bleisalzes einen Beweis zu Gunsten der Meinung, welcher ich Geltung zu verschaffen suchen will. Wäre nämlich wirklich die Umwandlung der Weinsteinsäure durch Bleisuperoxyd von der vorgängigen Ausscheidung eines Sauerstoffäquivalentes und mithin von der Bildung eines Aequivalentes von weinsteinsaurem Blei abhängig, so hätte nothwendig *immer und in unwandelbarer Quantität* dieses Salz unter der Zahl der Producte auftreten müssen, die ihre Entstehung der Einwirkung, welche diese beiden Verbindungen auf einander ausüben, verdanken. Das aber fand nicht statt, da, wie ich oben sagte, es Fälle giebt, wo man keine Spur von weinsaurem Salze findet. Wenn ich auch durch diese Erörterung den Einwurf, den man mir machen könnte, zurückgewiesen habe, so ist doch die Thatsache einer Bildung von weinsaurem Blei entschieden und muss gleichfalls ihre Erklärung finden.

Es genügt schon die Erinnerung, dass 1 Aeq. Weinsteinsäure 3 Aeq. Bleisuperoxyd erfordert, um in Ameisensäure überzugehen, und dass in diesem Falle 3 Aeq. Bleioxyd frei werden, wovon nur 1 Aeq. sich mit der Ameisensäure verbindet, indess die beiden anderen frei oder in Verbindung mit Kohlensäure zurückbleiben. Jetzt ist die Weinsteinsäure in genauer Berührung mit ameisensaurem und kohlensaurem Blei und zersetzt diese Salze, um das unlösliche weinsteinsaure Bleioxyd zu bilden, wobei es die Ameisensäure und Kohlensäure frei macht. So also muss man, um nicht zuzugeben, was nicht sein kann, nämlich dass die Einwirkung des Bleisuperoxyds auf Weinsteinsäure an allen Puncten zugleich stattfinde, so, sage ich, muss man sich die Wechselwirkung der Weinsteinsäure und des Superoxyds vorstellen, als bewirke sie zu Anfang die Bildung einer gewissen Menge basisch-ameisensauren Salzes, welches nun in Berührung mit der Weinsteinsäure bald zersetzt wird, um sich theilweise in neutrales lösliches ameisensaures und unlösliches weinsaures Salz zu zerlegen. Füge ich noch hinzu, dass, wenn sich letzteres Salz nicht immer unter der

Zahl der Zersetzungsproducte findet, nothwendig folgt (wenn anders meine Weise der Betrachtung die rechte ist), dass das weinsteinsaure Bleioxyd selbst eine directe Zersetzung von Seiten des Superoxyds erleide, und diess zu behaupten, gestattet mir der nachfolgende Versuch.

Ich brachte gleiche Theile weinsteinsaures Salz und Superoxyd zum Sieden; eine Reaction trat ein, die durch die Umänderung des Sättigungszustandes der Flüssigkeit deutlich wurde, da letztere sehr bald alkalisch wurde und sich schleunigst an der Luft trübte, indem sie einen Niederschlag von Carbonat absetzte. Filtrirt und abgedampft, lieferte sie vollkommen weisse Krystalle, die nur Bleioxyd und Ameisensäure enthielten, im Verhältniss von 2 Aeq. Basis auf 1 Aeq. Säure. Dieser letzte Versuch erklärt doch deutlich, wie es zugeht, dass man durch eine mehr oder weniger verlängerte Einwirkung oder durch genügende und nicht genügende Mengen von Bleisuperoxyd aus der letztern Verbindung und Weinsteinsäure bald weinsteinsaures und ameisensaures Bleioxyd, bald basisch-ameisensaures und kohlensaures Bleioxyd, bald ein Gemenge aller dieser Salze, und in stets veränderlichen Verhältnissen, erhalten kann. Angenommen, man bediente sich eines Ueberschusses von Bleioxyd, z. B. 4 Aeq. auf 1 Aeq. Weinsteinsäure, und hemmte dann die Einwirkung in dem Augenblicke, wo die Flüssigkeit neutral zu sein aufhört, d. h. wenn sie eine alkalische Reaction zu geben anfängt, so würde man in der Flüssigkeit neutrales ameisensaures Bleioxyd und in dem unlöslichen Niederschlage weinsteinsaures Salz und Superoxyd antreffen, Verbindungen, welche man leicht mit Hülfe von Salpetersäure von einander trennt. Wenn man, statt so die Reaction zu unterbrechen, dieselbe ruhig gehen lässt, so tritt bald ein Augenblick ein, wo das weinsteinsaure Salz verschwindet, um durch kohlensaures ersetzt zu werden; die Flüssigkeit hält dann nur noch basisch-ameisensaures Bleioxyd aufgelöst und der unlösliche Rückstand wird dann nur von kohlensaurem Salz und Bleisuperoxyd gebildet.

Nachdem so die Wirkung des Bleisuperoxyds auf Weinsteinsäure untersucht war, habe ich die des Mangansuperoxyds auf dieselbe Säure studirt, und zwar indem ich künstliches und natürliches Superoxyd anwandte. In beiden Fällen wurde die Weinsteinsäure in Kohlen- und Ameisensäure umgewandelt, wie

es bei dem Bleisuperoxyd stattgefunden hatte. Indess will ich aufmerksam darauf machen, dass die mit Hülfe des natürlichen Mangansuperoxyds hervorgebrachte Ameisensäure stets von einem färbenden Stoffe begleitet ist, der bemerkbar wird, wenn man dieselbe an Bleioxyd bindet; denn das so erhaltene ameisensaure Salz hat eine isabellgelbe Färbung, von der es schwer zu befreien und die dem reinen Salz nicht eigenthümlich ist.

Um mich endlich noch zu versichern, ob die Analogie zwischen Blei- und Mangansuperoxyd sich längere Zeit erhielte und ob das letztere im Stande wäre, die Weinsteinsäure in weinsteinsaures Bleioxyd umzuändern, liess ich einen Theil weinsteinsaures Bleioxyd mit einem Theile Mangansuperoxyd sieden. Alsbald wurde die Flüssigkeit alkalisch, und es war leicht, durch gelindes Abdampfen das ameisensaure Blei- und Manganoxyd daraus zu erhalten.

Aus den in dieser Mittheilung angedeuteten Experimenten kann man mit dem Verfasser schliessen:

1) dass die Weinstein-, Trauben- und Schleimsäure, seien sie frei oder an Bleioxyd gebunden, in Kohlen- und Ameisensäure durch die Superoxyde von Blei und Mangan ohne Dazwischenkunft einer Säure umgewandelt werden;

2) dass die Citronen- und Gallussäure von den Superoxyden auf gleiche Weise, aber ohne Bildung der Ameisensäure, zersetzt werden.

Nach Vorlesung dieses Berichtes nimmt Herr Biot das Wort, um die Bemerkung zu machen, wie wünschenswerth es sei, dass die Zersetzungsphänomene, die ihren Gegenstand ausmachen, mittelst löslicher, in durchsichtigen Auflösungen enthaltener Substanzen ausgeführt werden könnten. Denn da die Weinsteinsäure das rotatorische Vermögen besitze und mit besonderen Modificationen allen Körpern, mit denen sie in Verbindung trete, mittheile, so würde man die Weise und den Vorgang ihrer Zersetzung so betrachten und in allen ihren Phasen verfolgen können, als wenn sie den Augen sichtbar würden.

III.

Ueber die Zusammensetzung der krystallisirten Citronensäure.

Von

R. F. MARCHAND.

Vor einiger Zeit hat Wackenroder eine Untersuchung über den Wassergehalt der krystallisirten Citronensäure bekannt gemacht, durch welche er sich nachzuweisen bemüht, dass die frühere Annahme, es gebe mehr als Ein Hydrat der Citronensäure, falsch sei *). Das Resultat, zu dem er durch eine Reihe von Versuchen, die er durch eine Verbrennung der Citronensäure unterstützte, gelangt ist, besteht darin, dass die krystallisirte Säure unter allen Umständen aus $C_{12}H_{16}O_{14}$ bestände, also dieselbe Zusammensetzung habe wie die bei 100° getrocknete, dass 7,8$\frac{0}{0}$ Wasser, welche die käufliche Säure beim Erhitzen abgab, nur hygroskopisch seien, dass endlich die käufliche Säure, deren Krystallform von Brooke und Gmelin beschrieben ist, die einzige sei, in welcher die Säure erhalten werden könne.

Diese Angaben widersprechen den Erfahrungen von L. Gmelin, Berzelius, Prout u. A., sie widersprechen meinen eigenen Erfahrungen, welche ich bei einer sorgfältigen Untersuchung über die Constitution der Säure gemacht habe. Ich theile diese daher hier mit, indem ich bemerke, dass ich sie nach dem Erscheinen der Wackenroder'schen Abhandlung noch einer genauen Revision unterworfen habe.

Käufliche Citronensäure, welche aus grossen Krystallen bestand, wurde zerrieben, zwischen Fliesspapier stark gepresst und ohne weitere Trocknung der Analyse unterworfen.

0,4825 Gr. gaben 0,600 $\ddot{C}$ und 0,211 $\dot{H}$ oder
34,43$\frac{0}{0}$ C und 4,86$\frac{0}{0}$ H.

Da zu vermuthen war, dass diese Säure wohl noch etwas mechanisch anhängendes Wasser einschloss, so wurde eine grosse Menge, gegen 500 Gr., in Wasser aufgelöst, ohne diess damit vollständig zu sättigen, und die Flüssigkeit bei einer Temperatur, welche nicht 50° C. erreichte, abgedampft.

*) Archiv der Pharmacie, Bd. XXIII. S. 267.

Die Säure krystallisirte in grossen wasserklaren Krystal-n heraus, welche mit der Form, die Brooke beschrieben it *), vollständig übereinstimmten. Es sind kurze Säulen, elche dem 1- und 1axigen Systeme angehören.

Kleine Krystalle wurden ausgewählt, zerrieben und, ob-eich sie vollständig trocken erschienen, zwischen Fliesspapier l Stunden sehr stark ausgepresst und analysirt.

0,4905 Gr. gaben 0,612 $\ddot{C}$ und 0,2065 $\dot{H}$ oder
34,55$\frac{0}{0}$ C und 4,67$\frac{0}{0}$ H.

Man sieht, diese Analyse stimmt mit der der käuflichen äure in so weit überein, dass man in der käuflichen noch eine ringe Menge von hygroskopischem Wasser annehmen darf. e Säure wurde jetzt noch einmal aufgelöst, wiederum unter nselben Umständen zur Krystallisation gebracht und analysirt.

0,480 Gr. gaben 0,604 $\ddot{C}$ und 0,201 $\dot{H}$ oder
34,79$\frac{0}{0}$ C und 4,65$\frac{0}{0}$ H.

Es wurden nun 1,947 Gr. dieser krystallisirten Säure in n luftleeren Raum über Schwefelsäure gebracht, sie verloren rin 0,163 Gr. Wasser oder 8,38$\frac{0}{0}$.

Durch Erhitzen lässt sich der Wassergehalt der Säure cht so leicht genau bestimmen, da sie schon beim beginnen-n Schmelzen eine wesentliche Veränderung erleidet, sogar t schon vor dem Schmelzen Dämpfe von Aceton entwickelt. eberhaupt kann ich die Methode, Krystallwasser zu bestimmen, mentlich bei leicht zersetzbaren organischen Verbindungen, in-m man sie in das Vacuum über Schwefelsäure bringt, nicht nug empfehlen; sie ist sicher, leicht ausführbar und nicht itraubend, jedoch nicht immer anwendbar, da viele Substan-n das Wasser unter diesen Umständen nicht verlieren.

Aus diesen angeführten Analysen ergiebt sich für die Zu-mmensetzung dieser Säure die Formel $C_{12}H_{20}O_{16}$.

				1.	2.	3.
12C	917,22	=	34,77	34,43	34,55	34,79
20H	124,75	=	4,56	4,86	4,77	4,65
16O	1600,00	=	60,67	60,71	60,68	60,56
	2641,97		100,00	100,00	100,00	100,00.

*) *Annals of Philosophy; new ser. by* Phillips. *T. VI. p. 119.*

Diese Zusammensetzung stimmt genau mit der überein, welche Prout vor langer Zeit schon gefunden hat. Dieser geschickte Chemiker, dessen Analysen mit so bewunderungswürdiger Genauigkeit ausgeführt zu sein pflegen, fand die Säure bestehend aus:

C	34,28 *)
H	4,76
O	60,96
	100,00.

Prout giebt dabei nicht an, wie er die Säure bereitet habe, doch ist es wahrscheinlich, dass er sie auf dieselbe Weise erhalten hat wie ich, und wie auch die käufliche Säure dargestellt wird.

Wenn diese Säure mit Basen verbunden wird, so verliert sie 4 At. Wasser oder 17,03$\frac{0}{0}$. Im Vacuum giebt sie die Hälfte davon ab, 8,51$\frac{0}{0}$. Ich fand den Verlust zu 8,38$\frac{0}{0}$.

Die Säure, welche im Vacuum getrocknet worden war, wurde jetzt der Analyse unterworfen; es war zu vermuthen, dass sie dieselbe Zusammensetzung zeigen würde wie die bei 100° getrocknete.

0,4525 Gr. gaben 0,617 Gr. $\ddot{C}$ und 0,175 Gr. $\dot{H}$ oder 37,87$\frac{0}{0}$ C und 4,30$\frac{0}{0}$ H.

Daraus ergiebt sich die Formel $C_{12}H_{16}O_{14}$. Diese verlangt:

12C	917,22	=	37,94
16H	99,84	=	4,13
14O	1400,00	=	57,93
	2417,06		100,00.

*) In Poggend. Ann. B. XXVII. S. 299, wo Berzelius diese Analyse von Prout citirt, befindet sich vermuthlich ein Druckfehler im Wasserstoff, welcher dort zu 3,76 angegeben ist. Die Analyse, welche Berzelius hier erwähnt, befindet sich in den *Ann. de Chim. et de Phys. T. XXXVI. p. 376*, wo angegeben ist, die Säure bestände aus:

Kohlenstoff	34,28
Sauerstoff	22,87
Wasser	42,85.

Es entsprechen nun 42,85 Wasser aber 4,76 Wasserstoff.

Es hat also die Säure in der That zwei Atome Wasser verloren. Sie kann bekanntlich noch zwei und unter gewissen Umständen drei Atome Wasser verlieren und würde sodann in den Salzen die Verbindung $C_{12}H_{12}O_{12}$ oder $C_{12}H_{10}O_{11}$ darstellen. Diese Versuche, glaube ich, beweisen hinreichend die Existenz der krystallisirten Verbindung $C_{12}H_{20}O_{16}$, welche von Wackenroder in Zweifel gezogen ist; sie zeigen zugleich, dass die Brooke'sche Form eben diese Zusammensetzung besitzt. Ich habe diese Versuche, um jedem möglichen Irrthume zu begegnen, noch einige Male wiederholt und sie durch andere Personen wiederholen lassen. Die Zahlen, welche dabei erhalten sind, brauche ich nicht anzuführen, da sie vollständig mit denen übereinstimmen, welche ich mitgetheilt habe. Ich bemerke noch, dass Berzelius gleichfalls angiebt, dass die käufliche lufttrockne Säure bei 100° C. 8,5% Wasser verlor und durch Bleioxyd gleichfalls noch 8,5% Wasser abgab *), dass es also überflüssig war, diesen Versuch zu wiederholen.

Berzelius führt dabei an, dass er eine anders krystallisirte Säure erhalten habe, die auch anders zusammengesetzt sei, als er die gewöhnliche Säure in Wasser von 100° bis zur Sättigung auflöste und die Flüssigkeit nun erkalten liess. Er schreibt dieser Säure die Zusammensetzung $C_4H_4O_4+H_2O$ zu, jedoch ohne sie analysirt zu haben, sondern nur in Folge einer Bestimmung der Wassermenge, welche sie, mit Bleioxyd zusammengebracht, abgeben kann. Er fand, dass 100 Theile dieser Säure dabei 14% Wasser abgeben könnten. Da damals noch nicht bekannt war, dass die Citronensäure leicht aus der Zusammensetzung $C_4H_4O_4$ in die $C_{12}H_{10}O_{11}$ übergehen kann, so nahm Berzelius damals natürlich an, die krystallisirte Säure sei $C_4H_4O_4+H_2O$, und dieses Atom Wasser werde durch die Basis ausgetrieben. Der Wassergehalt würde 13,34% betragen, also ungefähr mit dem gefundenen Verluste übereinstimmen.

Wackenroder bezweifelt die Existenz dieser zweiten Krystallform, da er sie niemals bei der käuflichen Säure ange-

---

*) Poggend. Ann. B. XXVII. S. 300.

troffen und sie auch nicht darzustellen vermochte. Man erhält sie ohne alle Schwierigkeit und ganz sicher, wenn man die gewöhnliche käufliche Säure in siedendem Wasser auflöst, so lange in der Siedehitze abdampft, bis sich eine Krystallhaut zeigt, und sie bei gewöhnlicher Temperatur, oder auch bei + 2° bis +10°C. erkalten lässt. Ueber Nacht hat sich eine grosse Menge von Krystallen ausgeschieden, welche sich augenblicklich durch ihre Formenverschiedenheit vor der gewöhnlichen Säure auszeichnen. Die Mutterlauge wurde gleichfalls zur Krystallisation ruhig hingestellt, es krystallisirten die gewöhnlichen Krystalle heraus, wie es schon von Berzelius beobachtet worden war.

Obwohl die äussere Form schon die Identität dieser Krystalle mit den zuerst analysirten feststellte, so analysirte ich diese dennoch und zwar mit folgendem Resultat:

0,501 Gr. gaben 0,630 Gr. $\ddot{C}$ und 0,208 $\dot{H}$ oder
34,75% C und 4,61% H.

Es ist diess genau die oben gefundene Zusammensetzung. Die zuerst herauskrystallisirte Säure wurde jetzt gepresst und sogleich analysirt:

0,490 Gr. gaben 0,647 $\ddot{C}$ und 0,189 $\dot{H}$ oder
36,51% C und 4,30% H.

Eine zweite Portion, welche etwas länger an der Luft gelegen hatte, gab fast dasselbe Resultat:

0,4825 Gr. gaben 0,638 $\ddot{C}$ und 0,190 $\dot{H}$ oder
36,56% C und 4,37% H.

Diess entspricht genau der Berzelius'schen Formel $C_4 H_4 O_4$+aq.

				1.	2.
4C	= 305,74	=	36,27	36,51	36,56
6H	= 37,43	=	4,32	4,30	4,37
5O	= 500,00		59,41	59,19	59,07
	843,17.		100,00	100,00	100,00.

Ich glaubte hierdurch die völlige Gewissheit erreicht zu haben, dass wirklich diese Säure so zusammengesetzt sei. Als ich jedoch 1,822 Gr. derselben in das Vacuum über Schwefelsäure brachte, bemerkte ich zu meinem Erstaunen eine Gewichtsabnahme von 0,042 Gr. oder 2,2%. Bei einem zweiten Versuche fand ich 2,3% aq. 1,539 Gr. wurden mit Bleioxyd und Was-

r digerirt, bei 100° getrocknet, dieser Temperatur aber nicht nge ausgesetzt; ich fand einen Gewichtsverlust von 0,035 Gr. er 2,2%. Diess war um so überraschender, da nach Gmen's Erfahrung die Säure selbst bei 100° kein Wasser abebt, nach Berzelius indessen mit Bleioxyd 14% verliert. In iden Fällen fand ich nur 2,2% Verlust.

Ich verbrannte daher jetzt die Säure, welche ich im Vaum getrocknet hatte:

0,4998 Gr. gaben 0,678 Gr. $\ddot{C}$ und 0,192 Gr. $\dot{H}$ oder
37,71% C und 4,27% H.

Die Säure hatte ihre Zusammensetzung also wesentlich rändert; sie war jetzt ganz nach der Formel $C_{12}H_{16}O_{14}$ zummengesetzt. Wollte man annehmen, dass die 2,2% Wasser der That zur Zusammensetzung gehörten, so würden sie für se Formel $\frac{1}{2}$ Atom ausmachen, und die krystallisirte Säure isste dann nach der Formel $C_{12}H_{17}O_{14\frac{1}{2}}$ zusammengesetzt in. Diese würde freilich 37,08% C und 4,36% H und in m halben At. Wasser 2,3% aq. enthalten, indessen leuchtet Ungereimtheit dieser Formel von selbst ein.

Bei dem Aufenthalt im Vacuum wurden die Krystalle trotz res Verlustes nicht trübe, sie blieben durchsichtig und hienen in der That nur hygroskopisches Wasser abzugeben. e Richtigkeit dieser Annahme ergab sich aus den folgenden alysen, welche mit der krystallisirten Säure angestellt waren, zum Theil in verschlossenen Gefässen eine Zeitlang aufbehrt, theils an der Luft getrocknet worden war; beide hatten r Ansehen nicht verändert.

0,325 Gr. gaben 0,441 Gr. $\ddot{C}$ und 0,121 Gr. $\dot{H}$ oder
37,51% C und 4,13% H.

0,4755 Gr. gaben 0,649 Gr. $\ddot{C}$ und 0,187 Gr. $\dot{H}$ oder
37,74% C und 4,36% H.

0,509 Gr. gaben 0,696 Gr. $\ddot{C}$ und 0,194 Gr. $\dot{H}$ oder
37,80% C und 4,23% H.

Es ergiebt sich aus diesen Analysen nun in der That, dass Verbindung gleichfalls durch die Formel dargestellt wird, elche der bei 100° getrockneten Säure zukommt, wie auch st zu vermuthen war, da diese Verbindung aus der siedenn Auflösung heraus krystallisirt, und dass jener Verlust im hlenstoff bei der Analyse, so wie der der 2,2% Wasser im

Vacuum eben nur auf mechanisch anhängendes Wasser zu schieben sei. Dass diese Form im Handel nicht vorkommt, ist sehr natürlich, da sie schwieriger darzustellen ist und die Fabricanten schon ihres Vortheils halber die wasserhaltigere Form hervorzubringen suchen.

Es bleibt nun noch übrig, den Wasserverlust zu erklären, welchen Berzelius bei seiner Säure gefunden hat, als er sie mit Bleioxyd zusammenbrachte. Wir müssen annehmen, dass er das Gemisch ausserordentlich lange und vielleicht auch etwas über 100° erhitzte; letzteres ist jedoch nicht nöthig; dann kann sehr wohl die Säure $C_{12}H_{16}O_{14}$ in die Verbindung $C_{12}H_{10}O_{11}$ übergegangen sein, welche sich ja bekanntlich bei der Erbitzung der citronensauren Salze leicht bildet. Dabei würden 2417 Th. Säure 3 At. Wasser oder 337,44 Th. Wasser verlieren, oder 13,9%, was genau mit der von Berzelius angegebenen Menge übereinstimmt.

Die Krystallformen *) der beiden Säuren sind ebenfalls von einander verschieden; wenn sie auch beide zu dem 1- und 1axigen Systeme gehören, so ist ihr Habitus doch ganz wesentlich von einander verschieden. Obgleich die Flächen der Krystalle keine scharfe Winkelbestimmung zuliessen, so ergab sich doch mit grosser Wahrscheinlichkeit für die Säure $C_{12}H_{16}O_{14}$ eine andere Form, als für die gewöhnliche Säure.

Bei dieser Untersuchung bin ich auf eine neue Modification der Citronensäure aufmerksam geworden, welche sich wesentlich von den schon bekannten, der Aconitsäure u. s. w., unterscheidet. Mit der Untersuchung derselben in diesem Augenblick beschäftigt, hoffe ich in Kurzem im Stande zu sein, ausführliche Rechenschaft von derselben abzulegen.

---

*) Herr Prof. G. Rose hatte die Güte, die Bestimmung der Krystalle mit der bekannten zuvorkommenden Gefälligkeit auszuführen.

IV.

Ueber die Producte der Einwirkung des Kali auf das Indigblau.

Von

J. FRITZSCHE.

(Aus dem *Bulletin scientifique*, *Tom. VIII.*)

In meiner Abhandlung über das Anilin *) habe ich bereits erwähnt, dass sich bei der ersten Einwirkung des Kali auf den Indigo eine eigenthümliche Säure bilde, deren Untersuchung ich mir deshalb vorbehielt, weil die dabei gleich im Beginne sich mir darbietenden Schwierigkeiten keine baldige Beendigung derselben hoffen liessen. Es war nun zwar meine Absicht, nicht früher auf diesen Gegenstand zurückzukommen, als bis es mir möglich sein würde, den ganzen Zersetzungsprocess mit allen seinen Erscheinungen und Producten vollständig darzulegen; da ich jedoch von diesem Ziele noch immer weit entfernt bin, so halte ich es für besser, diesem Vorsatze untreu zu werden, und will daher jetzt eine Uebersicht meiner bisherigen Untersuchungen in der Hoffnung geben, dass es mir in der Folge gelingen wird, alles darin noch Dunkle aufzuklären.

Wenn man Indigblau **) mit einer wässrigen Lösung

*) Leider hatte ich damals das von Unverdorben entdeckte Krystallin übersehen, sonst würde ein Blick auf die Eigenschaften desselben hingereicht haben, es ohne weiteres für identisch mit dem von mir auf anderem Wege erhaltenen Körper zu erklären. Das Anilin ist in der That nichts anderes als Unverdorben's Krystallin; wenn ich aber dennoch für dasselbe den neuen Namen beibehalte, so geschieht es, weil dieser unstreitig geeigneter ist, zum Ausgangspuncte für die Nomenclatur der ihm verwandten Körper zu dienen, als der alte, den schon Berzelius (Jahresber. VII. S. 346) nicht gut gewählt nennt.

**) Bei der Darstellung des Anilin hatte ich mich des rohen käuflichen Indigo's bedient, weil wegen der Flüchtigkeit des zu erhaltenden Productes die darin ausser dem Indigblau enthaltenen Substanzen von keinem Nachtheile waren; sie mussten jedoch hinderlich sein, als es sich darum handelte, die erste Einwirkung des Kali auf das Indigblau zu studiren, wobei kein flüchtiges Product sich erzeugt, und ich habe mich daher bei den vorliegenden Untersuchungen stets des durch Reduction gewonnenen Indigblau's bedient.

von Aetzkali kocht, so findet nur eine geringe Einwirkung statt, so lange die Kalilösung nicht sehr concentrirt ist; die Flüssigkeit nimmt zwar eine gelbe Farbe an, allein bei weitem der grösste Theil des Indigblau's bleibt unzersetzt, und erst wenn bei fortgesetztem Kochen der Siedepunct der Flüssigkeit bis auf + 150° C. ungefähr gestiegen ist, wird die Einwirkung energisch und die Zersetzung vollständig. Die Farbe des Indigblau's wird nun vollkommen zerstört und es bildet sich eine gelbrothe Flüssigkeit, in welcher, je nach der Menge des angewandten Indigblau's und je nach gewissen Abänderungen im Verfahren mehr oder weniger von einer fein vertheilten dunkelfarbigen Substanz herumschwimmt. Bei fortgesetztem Eintragen von Indigblau in diese auf 150° erhaltene Flüssigkeit tritt nun bald auch eine Ausscheidung kleiner Krystalle ein, und obgleich dann noch immer ein grosser Ueberschuss von Kali vorhanden ist, thut man doch besser, die Operation zu unterbrechen und die Flüssigkeit erkalten zu lassen. Beim Erkalten erstarrt nun gewöhnlich die ganze Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse, theils durch Ausscheidung eines gelben Kalisalzes, theils durch Krystallisation des überschüssigen Aetzkali, und je nachdem mehr oder weniger Wasser verdampft war, hat man entweder eine trockne Salzmasse erhalten, oder sie ist noch von einer gelbgefärbten Kalilauge durchdrungen.

Bei dieser Zersetzugn hat sich kein flüchtiges Product gebildet. Nimmt man sie in einer Retorte vor, so erhält man als Destillat eine wässrige Flüssigkeit, welche kaum Spuren von Ammoniak enthält, und der geringe Geruch nach Anilin, welcher sich gewöhnlich zeigt, rührt von dem stärkeren Erhitzen einer kleinen Menge der Flüssigkeit oberhalb ihres Randes her. Mit einer durch Wasser gesperrten Glocke in Verbindung gebracht, wobei man das Rohr der Retorte über das Wasser münden lässt, findet man nach vollendeter Operation und vollständigem Erkalten keine Vermehrung des Gasvolumens, sondern eher eine durch Absorbiren von Sauerstoff hervorgebrachte Verminderung desselben, und es findet also auch keine Gasentwickelung statt.

Das Hauptproduct der Zersetzung ist das gelbe Kalisalz, in welches die grösste Menge des Indigblau's umgewandelt worden ist, und in ihm ist die bereits im Eingange erwähnte Säure

enthalten. Die dunkelfarbige Substanz scheint nur ein Nebenproduct zu sein; es giebt dieselbe jedoch Veranlassung zu interessanten Erscheinungen beim Behandeln der erhaltenen Salzmasse mit Auflösungsmitteln, und ich will daher zuerst das Wenige mittheilen, was mir über sie auszumitteln gelungen ist.

Was zuerst die Menge der dunkelfarbigen Substanz betrifft, so richtet sich diese nach der Art des Verfahrens; am meisten erhält man davon, wenn man Indigblau mit Wasser zu einem dünnen Brei anrührt, diesen zum Kochen erhitzt und nun so lange Aetzkali in Stücken hinzusetzt, bis die Temperatur unter fortwährendem Kochen bis auf 150° C. gestiegen ist. In weit geringerer Menge bildet sie sich, wenn man sich zuerst eine bei 150° C. kochende Kalilösung bereitet und in dieselbe bei der Siedehitze Indigblau in kleinen Mengen einträgt; in beiden Fällen ist sie jedoch so durch die ganze Masse vertheilt, dass es mir nicht gelang, sie mechanisch abzuscheiden, um sie getrennt untersuchen zu können. Man kann zwar aus der erhaltenen Masse den grössten Theil des überschüssigen Kali dadurch entfernen, dass man die Masse zwischen zwei Ziegelsteine legt und von ihnen sowohl die darin schon enthaltene, als auch die durch das Zerfliessen des Kali an der Luft noch sich bildende Flüssigkeit einsaugen lässt; allein das dann zurückleibende Gemenge des gelben Salzes mit der dunkelfärbigen Substanz giebt keine günstigeren Resultate bei den Versuchen, seine beiden Gemengtheile zu trennen, als die Masse selbst, und da es mir demnach nicht gelang, ein Auflösungsmittel zu finden, welches nur auf eine der beiden Substanzen wirkte, so habe ich sie nur mit einander gemengt untersuchen können.

Uebergiesst man die auf die eine oder die andere Art erhaltene Masse mit Wasser, so scheidet sich augenblicklich eine grosse Menge Indigblau in demselben Zustande aus, wie diess bei einer alkalischen Auflösung von reducirtem Indigo stattfindet, und verfolgt man die Einwirkung des Wassers unter dem Mikroskope, so erkennt man deutlich, dass die Ausscheidung des Indigblau's von der dunkelfarbigen Substanz ausgeht. Filtrirt man die erhaltene Auflösung sogleich, so sieht man auch in der durchgelaufenen Flüssigkeit bei der Berührung mit der atmosphärischen Luft noch viel Indigblau sich abscheiden, und

erst nach längerem Stehen an der Luft hört diese Ausscheidung auf. Sie wird jedoch nicht einzig und allein durch die dunkelfarbige Substanz hervorgebracht, sondern sie hat auch, obgleich in weit geringerm Grade, ihren Grund in der Einwirkung des überschüssigen Aetzkali auf das gelbe Salz, und um diese zu vermeiden und einem Verluste an der neuen Säure vorzubeugen, thut man besser, der Auflösung sogleich so lange eine Säure hinzuzusetzen, bis der grösste Theil des überschüssigen Kali gesättigt ist. Es bildet sich dann ein blaugrüner Niederschlag und man erhält beim Filtriren eine goldgelbe Flüssigkeit, welche kein Indigblau mehr absetzt. Aus dieser Flüssigkeit erhält man nun durch einen Ueberschuss von Säure einen reichlichen flockigen, voluminösen, rothbraunen Niederschlag, und dieser ist eine neue Säure, von welcher ich bald ausführlicher handeln werde.

Wendet man statt des Wassers Alkohol zur Auflösung der in Rede stehenden Masse an, so erhält man eine intensiv dunkelgrün gefärbte Auflösung, aus welcher sich nicht unter allen Umständen Indigblau abscheidet, sondern gewöhnlich nur dann, wenn die dunkelfarbige Substanz in grosser Menge vorhanden war. Die Abscheidung erfolgt dann ebenfalls unter Aufnahme von Sauerstoff, das Indigblau sondert sich aber hier in krystallinischem Zustande als sehr dünne vierseitige Blättchen ab. Die grüne Farbe der Flüssigkeit steht in keiner Verbindung mit dieser Abscheidung von Indigblau, denn nach beendigter Abscheidung ist die Flüssigkeit noch immer intensiv grün gefärbt, und aus ihr erhält man nun, wenn man sie in Wasser giesst, dem man vorher eine zur Uebersättigung hinreichende Menge Säure hinzugesetzt hat, einen reichlichen Niederschlag von der rothbraunen Säure. Lässt man jedoch die grüne weingeistige Lösung längere Zeit mit der atmosphärischen Luft in Berührung, so nimmt sie Sauerstoff aus derselben auf und es geht ihre grüne Farbe dabei allmählig in eine hellbraune über. Diese Farbenveränderung hat ihren Grund in einer Zerstörung der rothbraunen Säure, welche sich dabei in eine zweite neue Säure umwandelt, auf die ich weiter unten ebenfalls ausführlich zurückkommen werde.

Die rothbraune Säure, zu deren Beschreibung ich nun

übergehe, nenne ich, ihrer Verwandtschaft mit dem Anilin und der goldgelben Lösungen wegen, welche ihre alkalischen Salze geben:

Chrysanilsäure.

Dem, was im Vorhergehenden bereits über die Darstellung dieser Säure gesagt ist, habe ich noch hinzuzufügen, dass man die die Säure enthaltende Salzmasse auch unmittelbar mit einem angesäuerten Wasser übergiessen kann; nach vollendeter Zersetzung filtrirt man, trägt die auf dem Filter gebliebene unreine Säure in eine grössere Menge Wasser ein und setzt demselben so lange tropfenweise Aetzkalilösung zu, als die Flüssigkeit noch eine rein goldgelbe Farbe behält, worauf man filtrirt und von Neuem durch Säure fällt. Wenn man sowohl in diesem Falle als auch bei der Reinigung der Chrysanilsäure überhaupt zu viel Aetzkali anwendet, so verliert die Flüssigkeit ihre goldgelbe Farbe und nimmt dafür eine grünliche an. Diess muss man sorgfältig vermeiden, weil dann nicht allein schon wieder ein Theil des Rückstandes mit aufgelöst worden ist, sondern auch ein Ueberschuss von Kali bald eine Zersetzung in der Flüssigkeit bewirkt, welche sich dadurch zu erkennen giebt, dass sie sich bald mit einer dünnen Haut von Indigblau überzieht. Man muss dann wieder ein wenig Säure hinzusetzen, bis die Flüssigkeit wieder rein gelb geworden ist; es muss diess jedoch sehr allmählig geschehen, weil die Sättigungscapacität der neuen Säure sehr gering ist. Es dürfen ferner die Flüssigkeiten nicht concentrirt angewandt werden, weil das chrysanilsaure Kali, obgleich es im Allgemeinen leicht löslich ist, doch zuweilen, und namentlich, wenn die Flüssigkeit einigermaassen erhebliche Mengen anderer Salze aufgelöst enthält, daraus niederfällt und einen Verlust verursachen würde. So muss man auch das Filter beim Filtriren der goldgelben Flüssigkeit erst vollkommen auslaufen lassen, ehe man es mit Wasser nachspült, und das Nachspülwasser darf nicht mit der gelben Flüssigkeit gemischt werden, weil es gewöhnlich eine grüngelbe Farbe besitzt und keine reine Säure bei der Präcipitation giebt. Endlich noch thut man wohl, die gelbe Flüssigkeit aus dem Filter unmittelbar in verdünnte Säure fallen zu lassen, weil sonst bei verzögertem Filtriren bisweilen die

durchgelaufene Flüssigkeit sich mit einer Haut überzieht, und die Säure muss im Ueberschusse angewandt werden, damit nicht mit der neuen Säure zugleich sich ihr Kalisalz niederschlagen könne.

Die auf diese Weise erhaltene Säure bildet einen flockigen voluminösen Niederschlag, dessen Farbe am besten mit der des frisch gefällten Kermes verglichen werden kann. Sie ist bald heller, bald dunkler, und zwar um so heller, je grösser der Ueberschuss an Säure in der Flüssigkeit ist; diese hellere Färbung ist aber nicht bleibend, sondern geht beim Auswaschen nach und nach wieder in die dunklere über. Beim Trocknen schrumpft der Niederschlag, welcher auch unter dem Mikroskope keine Spur einer krystallinischen Structur zeigt, unter grosser Verringerung des Volumens zu einer leicht zerreiblichen formlosen Masse zusammen und nimmt dabei gewöhnlich eine dunkelbraunrothe Farbe an, welche sich jedoch zuweilen in eine dunkelgrüne umwandelt. In seltenen Fällen behält die Säure beim Trocknen die Farbe, welche sie unmittelbar nach der Fällung zeigte, auch die dunklen Nüancen aber geben beim Zerreiben ein hellbraunrothes Pulver.

In Wasser ist die Chrysanilsäure sehr wenig löslich, sie theilt ihm jedoch eine hellgelbe Farbe mit; weit löslicher ist sie in Weingeist, der damit eine rothgelbe Auflösung bildet. In einer körnig krystallinischen Form kann man sie erhalten, wenn man ein Gemenge von gleichen Theilen Alkohol und Wasser in der Siedehitze damit sättigt, dann filtrirt und erkalten lässt, wobei sich der grösste Theil des aufgelöst gewesenen in dichten sternförmigen Gruppen sehr feiner und kurzer, auch unter dem Mikroskope nur schwierig erkennbarer Nadeln wieder absetzt. In Alkalien löst sich die Chrysanilsäure leicht mit goldgelber Farbe auf, so lange kein Ueberschuss an Alkali vorhanden ist; bei einem Ueberschusse desselben nehmen diese Lösungen dagegen sehr bald eine grünliche Farbe an und bedecken sich dann beim Stehen an der Luft nach einiger Zeit mit einer dünnen Haut, welche ganz das Ansehen von Indigblau hat. Mit Metallsalzen geben die gelben Lösungen verschiedenfarbige Niederschläge, von denen sich das Blei- und Zinksalz durch eine schön rothe Farbe auszeichnen.

Ehe ich nun weiter gehe, muss ich die Bemerkung vorausschicken, dass meine Untersuchungen über diese Säure noch nicht geschlossen sind; trotz dem, dass ich eine Menge Analysen sowohl der Säure selbst, als auch ihrer Verbindungen mit Basen angestellt habe, ist es mir doch nicht gelungen, übereinstimmende Resultate zu erhalten, und es hat sich mir daher die Ansicht aufgedrängt, dass der rothe Niederschlag vielleicht aus einem Gemenge zweier verschiedener Säuren in verschiedenen, nach dem jedesmaligen Verfahren bei der Darstellung wechselnden Mengen bestehe. Nur so wenigstens kann ich mir die verschiedenen Resultate erklären, welche ich bei den Untersuchungen über die Sättigungscapacität erhalten habe, und wenn ich diese jetzt speciell anzuführen unterlasse, so geschieht es in der Hoffnung, bald vollständigere und befriedigendere mittheilen zu können.

Ich will hier nur im Allgemeinen anführen, dass die Säure selbst mir in sechs verschiedenen Analysen folgende Mengen von Kohlenstoff und Wasserstoff gegeben hat:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	65,74	66,03	66,74	68,62	68,74	69,06
Wasserstoff	4,34	4,23	4,46	4,27	4,38	4,33.

Zu den drei ersten Analysen ist eine durch blosse Präcipitation erhaltene und durch nochmaliges Auflösen in Alkali gereinigte Säure angewandt worden, während die zu den drei letzteren durch Auflösen in schwachem Alkohol gereinigt worden war; merkwürdig ist die grosse Uebereinstimmung des Wasserstoffgehaltes in den beiden Reihen dieser Analysen bei der grossen Verschiedenheit in der Menge des Kohlenstoffes.

Die Untersuchungen über die Sättigungscapacität habe ich bis jetzt nur mit einem durch Auflösen in Alkali und abermalige Präcipitation gereinigten Präparate angestellt und mich dabei hauptsächlich des Zinksalzes und des Bleisalzes bedient. Man kann diese beiden Salze, welche durch blosses Vermischen der Lösungen formlose Niederschläge bilden, als halbkrystallinisches Pulver darstellen, wenn man einer kochenden, mit etwas überschüssiger Essigsäure versetzten Lösung von essigsaurem Bleioxyd oder Zinkoxyd eine möglichst neutrale goldgelbe Auflösung von chrysanilsaurem Kali oder Ammoniak unter fortwährendem Kochen zusetzt. Es bildet sich dann ein

schwerer pulverförmiger Niederschlag von ziegelrother Farbe, der sich leicht absetzt, leicht auswaschen lässt und, unter dem Mikroskope betrachtet, zwar zu fein vertheilt ist, um Krystalle erkennen zu lassen, allein doch unverkennbar das Ansehen eines krystallinischen Pulvers hat.

Das so dargestellte Bleisalz hat mir die am meisten übereinstimmenden Resultate gegeben, welche ziemlich genau zu der Formel passen:

$$\dot{Pb} + C_{20}H_{28}N_4O_5,$$

und darnach würde die Säure für sich, angenommen, dass sie bei ihrer Abscheidung 1 At. Wasser aufnimmt, der Formel

$$C_{28}H_{22}N_4O_6$$

entsprechen, welche ziemlich genau mit den Zahlen der obigen 3 ersten Analysen zusammenfällt. Das Zinksalz jedoch gab mir auf 1 At. Zinkoxyd bald 42 At. Kohlenstoff, bald nur 14 At., Zahlen, welche allerdings mit denen des Bleisalzes in einem einfachen Verhältnisse stehen, sich aber eben so wenig als diese mit den drei letzten Analysen der Säure in Einklang bringen lassen. Ich bin daher noch nicht im Stande, die Zusammensetzung der Chrysanilsäure mit Bestimmtheit anzugeben, und daraus folgt schon von selbst, dass ich auch über ihre Bildung aus dem Indigblau noch ganz im Dunkeln geblieben bin. Wenn ich es aber wagte, diese unvollständigen Untersuchungen bekannt zu machen, so geschah es hauptsächlich, um sie nicht noch älter werden zu lassen und um den daraus möglicher Weise für mich entspringenden Nachtheilen vorzubeugen.

Das, was aus der Vergleichung der oben angeführten Zusammensetzung der Chrysanilsäure mit der des Indigblau's nach Erdmann's Formel Positives hervorgeht, besteht darin, dass die Säure mehr Sauerstoff und Wasserstoff im Verhältniss zum Kohlenstoff enthält, als das Indigblau. Ob aber das Indigblau bei der Behandlung mit Aetzkali Sauerstoff und Wasserstoff aufgenommen hat und der ganze Kohlenstoffgehalt des Indigblau's zur Bildung der neuen Säure verwandt worden ist, oder ob ein Theil des Kohlenstoffes eliminirt worden ist und zur Bildung von Nebenproducten Veranlassung gegeben hat, diess kann erst die Folge lehren. Jedenfalls wird Sauerstoff und Wasserstoff nicht im Verhältnisse des Wassers aufgenommen, sondern höchst wahrscheinlich 1 Atom Sauerstoff mehr, als der

Wasserstoff zur Wasserbildung bedarf, und daraus würde man den Schluss ziehen können, dass bei der Einwirkung des Kali auf das Indigblau ein Theil des letztern durch Entziehung von Sauerstoff in den reducirten Zustand übergeführt werde, woraus sich dann die beobachtete Abscheidung von Indigblau einfach erklärte. Von diesem Gesichtspuncte ausgehend, wollte ich versuchen, ob die Bildung der dunkelfarbigen Substanz und die durch sie bedingte Rückbildung von Indigblau verhindert würde, wenn eine andere Quelle von Sauerstoff vorhanden wäre. Ich setzte zu diesem Zwecke einer bei $+150°$ kochenden Kalilösung vor dem Eintragen von Indigblau so viel chlorsaures Kali zu, als sie aufzulösen vermochte; in der That löste sich darin nun das Indigblau vollständig zu einer orangefarbenen Flüssigkeit auf, die dunkelfarbige Substanz wurde nicht gebildet und beim Auflösen der beim Erkalten ebenfalls erstarrenden Masse setzte sich nur eine geringe Menge von Indigblau ab. Die auf diese Weise dargestellte Säure besitzt im Allgemeinen eine hellere Farbe als die ohne Mithülfe von chlorsaurem Kali dargestellte, es ist jedoch kein Chlor in die Zusammensetzung derselben mit eingegangen und sie zeichnet sich übrigens durch keine besonderen Eigenschaften von der auf anderem Wege erhaltenen aus.

Bei einem Versuche, welchen ich in Bezug auf die Menge der sich aus dem Indigblau unter Mithülfe von chlorsaurem Kali bildenden Chrysanilsäure anstellte, erhielt ich von 0,250 Gr. reinen krystallinischen Indigblau's 0,203 Gr. oder mehr als 80 p.C. bei 100° getrockneter Chrysanilsäure.

Höchst merkwürdig ist das Verhalten der Chrysanilsäure beim Kochen mit einer verdünnten Mineralsäure und namentlich mit Schwefelsäure; die Flüssigkeit fängt bald an, sich blauroth zu färben, und während diese Farbe bei fortgesetztem Kochen immer intensiver wird, zerlegt sich die Chrysanilsäure vollständig in zwei neue Körper, von denen der eine in der Auflösung bleibt, der andere aber sich beim Erkalten fast vollständig aus der Flüssigkeit ausscheidet. Dieser letztere nun bildet ein Haufwerk sehr feiner Nadeln von tiefblauschwarzer Farbe und ist die Ursache der Färbung der Flüssigkeit bei seiner Bildung, indem er bei der Siedehitze in derselben löslich ist. Der in der Flüssigkeit aufgelöst gebliebene Körper ist eine

neue Säure und zwar dieselbe, welche sich bildet, wenn man die oben erwähnte grüne alkoholische Lösung der Einwirkung des Sauerstoffes aussetzt. Sie will ich zuerst ausführlich beschreiben und ihr den Namen geben:

Anthranilsäure.

Zur Darstellung der Anthranilsäure verfährt man am besten ganz eben so, wie ich es für die Chrysanilsäure angegeben habe. Die erstarrte Masse löst man in Alkohol auf und überlässt die erhaltene Lösung so lange dem Einflusse der atmosphärischen Luft, bis ihre grüne Farbe sich in eine braune umgewandelt hat. Nun lässt man so lange einen Strom von Kohlensäure durch dieselbe streichen, bis alles überschüssige Alkali in kohlensaures verwandelt ist, nach dessen Absetzen man von der Flüssigkeit den Weingeist abdestillirt. Bei gehöriger Concentration sondert sich dann aus der rückständigen Flüssigkeit ein Salz in sehr kleinen und dünnen zusammengruppirten Blättern ab, welche das Kalisalz der Anthranilsäure sind; man lässt die Mutterlauge von Papier einsaugen, löst das Salz wieder in möglichst wenig Wasser auf und setzt zu der filtrirten Flüssigkeit tropfenweise Essigsäure hinzu, wodurch im ersten Augenblicke eine milchige Trübung der Flüssigkeit entsteht, bald aber ein reichlicher krystallinischer Niederschlag von wasserhaltiger Anthranilsäure sich bildet.

Eine zweite Bereitungsart der Anthranilsäure ergiebt sich aus der Zersetzung der Chrysanilsäure durch Kochen mit Mineralsäuren; in diesem Falle erhält man sie aber mit einer andern Säure gleichzeitig in Wasser aufgelöst. Um sie daraus abzuscheiden, thut man am besten, in der Flüssigkeit einen Ueberschuss von schwefelsaurem Zinkoxyd aufzulösen und dann vorsichtig mit einem verdünnten Alkali zu neutralisiren; es scheidet sich dann anthranilsaures Zinkoxyd als ein feines gelbliches, körnig-krystallinisches Pulver ab, das sich leicht in der Flüssigkeit zu Boden setzt und leicht ausgewaschen werden kann. Oft bildet sich vor dem Beginne der Ausscheidung dieses Salzes ein geringer flockiger bräunlicher Niederschlag, und von diesem muss man die Flüssigkeit vor der weitern Neutralisation durch Filtriren trennen.

Aus dem so erhaltenen Zinksalze kann man nun die Säure

leicht abscheiden, wenn man das Salz in einem geeigneten Gefäss mit Alkohol übergiesst, diesen zum Kochen erhitzt und nun tropfenweise mit Alkohol verdünnte Schwefelsäure hinzusetzt. Hat man nicht zu viel Säure zugesetzt, so kann man sogleich filtriren, und man erhält dann entweder schon beim Erkalten, oder nach vorhergegangener theilweiser Verdampfung des Weingeistes die Anthranilsäure in krystallinischer Form.

Die Anthranilsäure ist in reinem Zustande farblos und besitzt einen süsslichen Geschmack, welcher auch ihren Verbindungen mit den Alkalien eigenthümlich ist. Man erhält sie nach der ersten Methode gewöhnlich als ein sandartiges Pulver; wenn man jedoch die Essigsäure sorgfältig über die Flüssigkeit giesst und die Zersetzung nur ganz allmählig vor sich gehen lässt, kann man sie auch als schuppige Krystalle vom Ansehen der Benzoësäure erhalten. In kaltem Wasser ist die Anthranilsäure ziemlich schwer löslich und kann daher ohne zu grossen Verlust ausgewaschen werden. Viel leichter löslich ist sie dagegen bei höherer Temperatur, so dass man sie also leicht umkrystallisiren kann. In Alkohol und Aether ist sie sehr leicht löslich, und aus ersterem namentlich kann man sie in grösseren Blättern krystallisirt erhalten.

Bei einer Temperatur von $+135°$ C. ungefähr schmilzt die Anthranilsäure und sublimirt sich dabei als ein feines Krystallmehl an die zunächstliegenden kälteren Körper; über diese Temperatur erhitzt, fängt sie bald an zu kochen, und nun geht eine sehr merkwürdige Zersetzung vor sich, welche ich jedoch erst nach den Resultaten über ihre Zusammensetzung genauer anführen will.

Die Anthranilsäure giebt mit den Alkalien sehr leicht sowohl in Wasser als auch in Weingeist lösliche Salze, welche sich jedoch krystallisirt darstellen lassen und sich an der Luft, ohne zu zerfliessen, erhalten. Mit den Salzen des Kupfers, Zinks und Bleies geben sie krystallinische Niederschläge, und auch das Silbersalz kann man durch Auflösen in Ammoniak krystallinisch darstellen.

Zur Analyse habe ich mich des Silbersalzes bedient, welches man leicht erhält, wenn man anthranilsaures Kali oder Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd fällt. Es entsteht ein blendend weisser Niederschlag, welcher sowohl in Salpeter-

säure als auch in Ammoniak leicht löslich ist und sich leicht auswaschen lässt.

I. 0,514 Gr. bei +100° getrockneten Silbersalzes gaben 0,646 Kohlensäure, 0,107 Wasser und 0,228 metallisches Silber;

II. 0,502 Gr. desselben Salzes gaben 0,635 Kohlensäure, 0,115 Wasser und 0,222 metallisches Silber;

III. 0,340 Gr. endlich gaben 16 C.C. Stickstoffgas bei 0° und 0,76 M. B. St. und 0,151 metallisches Silber.

Diese Mengen betragen in Procenten:

	I.	II.	III.	Mittelzahl.
Silberoxyd	47,70	47,56	47,69	47,65
Kohlenstoff	34,77	34,97	—	34,87
Wasserstoff	2,31	2,54	—	2,42
Stickstoff	—	—	5,90	—

Diese Zahlen stimmen hinreichend überein mit der Formel

$$\dot{A}g + C_{14}H_{12}N_2O_3,$$

wie sich aus folgender Vergleichung ergiebt:

	Ber.	Gef.
Silberoxyd	47,23	47,65
Kohlenstoff	34,81	34,87
Wasserstoff	2,44	2,42
Stickstoff	5,76	5,90
Sauerstoff	9,76	9,16
	100,00	100,00.

Das Atomgewicht des Silbersalzes ist demnach 3073,61.

Die Analyse der wasserhaltigen Säure gab folgende Resultate:

I. 0,354 Gr. geschmolzener Säure gaben 0,797 Kohlensäure und 0,164 Wasser;

II. 0,537 Gr. derselben Säure gaben 1,197 Kohlensäure und 0,246 Wasser;

III. 0,336 Gr. geschmolzener Säure gaben 29 C.C. Stickstoffgas bei 0° und 0,76 M. B. St.

Diese Mengen betragen in Procenten:

	I.	II.	III.	Mittelzahl.
Kohlenstoff	62,25	61,63	—	61,94
Wasserstoff	4,86	5,09	—	4,97
Stickstoff	—	—	10,94	—

Diese gefundenen Zahlen stimmen aber mit den nach r Formel:

$$C_{14}H_{12}N_2O_3 + aq.$$

rechneten so genau als möglich überein, wie die folgende ergleichung zeigt:

	Ber.	Gef.
Kohlenstoff	61,69	61,94
Wasserstoff	5,03	4,97
Stickstoff	10,21	10,94
Sauerstoff	23,07	22,15
	100,00	100,00.

Demnach beträgt also das Atomgewicht der wasserhaltigen iure 1734,48 und das der wasserfreien 1622,00.

Die wasserfreie Anthranilsäure enthält 18,49 p. C. Sauerstoff d ihre Sättigungscapacität ist $^1/_3$ dieser Zahl oder 6,16.

Wenn nun schon die hinreichend genauen Zahlen der obin Analysen keinen Zweifel über die Zusammensetzung der nthranilsäure mehr zulassen, so ergiebt sich noch eine Beitigung der aus ihnen abgeleiteten Formel aus der merkwürgen Zersetzung der wasserhaltigen Säure durch höhere Temratur. *Die wasserhaltige Anthranilsäure zerfällt nämlich, enn man sie bis jenseits ihres Schmelzpunctes erhitzt, in h gasförmig entwickelnde Kohlensäure und in Anilin.*

Am vollkommensten und schnellsten erfolgt diese Zersezing in einer engen Glasröhre, und in einer solchen nahm ich e vor, um die Menge der sich entwickelnden Kohlensäure bestimmen; in einem bauchigen Gefässe dagegen verflücht sich beim Anfange der Zersetzung sehr viel unzersetzte iure, und mit kleinen Mengen wenigstens gelang es mir in lchen Gefässen nicht, sie zu Ende zu führen.

In das zugeschmolzene Ende einer 2 Fuss langen und $^1/_4$ ll weiten Glasröhre brachte ich 0,154 Gr. geschmolzene Säure d gab nun der Röhre, indem ich sie durch 2 Biegungen in gleiche Schenkel theilte, eine solche Form, dass der geschlosne Schenkel einen Winkel von 45° mit den beiden anderen, nz nahe neben einander parallellaufenden Schenkeln bildete; ese beiden letzteren wurden in einen mit Quecksilber gefüll- Cylinder eingesenkt und über das aus demselben hervorrande offene Ende der Röhre ein getheiltes Rohr zum Auffan-

gen des Gases gestürzt. Die Zerlegung fand unter starkem Aufkochen statt, welches gegen das Ende derselben immer geringer ward, bis endlich ein stossweise eintretendes Kochen die Beendigung der Operation anzeigte; es hatte sich nun das Volumen der in dem getheilten Rohre befindlichen Luft um 25 C.C. vermehrt (welche, auf 0° und 0,76 M. B. St. reducirt, 24,5 C.C. betrugen) und diese wurden beim Einbringen von Kalilösung wieder vollständig absorbirt. Die erhaltenen 24,5 C. C. Kohlensäure wiegen 0,04850 Gr. und diess beträgt 31,49 p.C. vom Gewichte der angewandten Säure; wenn sich aber

$$C_{14}H_{12}N_2O_3 + aq.$$

in $C_{12}H_{14}N_2 + 2\ddot{C}$ zerlegt,

so müssten 31,93 p.C. Kohlensäure gebildet werden, und die Zerlegung geht daher in der That nach der gegebenen Formel vor sich.

Es ist gewiss eine recht merkwürdige Erscheinung, dass eine ziemlich starke Säure sich durch blosse Einwirkung der Wärme in Kohlensäure und in eine Base zerlegt, welche sich durch den gänzlichen Mangel an Sauerstoff besonders auszeichnet, und nicht minder interessant ist es, dass dabei eine Wasserzersetzung stattfindet, wenn man nicht mit Liebig die Säure als

$$C_{14}H_{12}N_2O_4 + H_2$$

betrachtet, wofür die Art und Weise ihrer Zersetzung vielleicht sprechen möchte; auch dann aber ist es auffallend, dass der weniger innig gebundene Wasserstoff in das Hauptproduct der Zersetzung eintritt und nicht vielmehr mit einem Theile des austretenden Sauerstoffes sich verbindet.

Nicht so einfach wie die Zersetzung der wasserhaltigen Säure ist die Zersetzung der anthranilsauren Salze, und zwar ganz einfach deshalb, weil bei ihnen das zu jenem Zerfallen nöthige Atom Wasser durch 1 At. Base ersetzt worden ist. Man erhält zwar bei der trocknen Destillation dieser Salze ebenfalls Anilin, allein es scheidet sich auch viel Kohle dabei aus und die Zersetzung lässt sich nicht genau verfolgen.

Ich habe bereits erwähnt, dass beim Zersetzen einer Auflösung von anthranilsaurem Kali durch Säure im ersten Augenblicke eine milchige Trübung in der Flüssigkeit entsteht;

diese hat ihren Grund darin, dass die Anthranilsäure, wie man unter dem Mikroskope sehr gut sehen kann, zuerst als eine Flüssigkeit in sehr kleinen Tropfen ausgeschieden wird, welche erst nach einiger Zeit sich zu Krystallen vereinigen. Dieser Umstand kann in sofern von Wichtigkeit sein, als, wenn man eine Anthranilsäure und Chrysanilsäure enthaltende Flüssigkeit durch Säuren zersetzt, dann vielleicht die Anthranilsäure in der flüssigen Form von der Chrysanilsäure mit niedergerissen wird, und es kann diess vielleicht zur Erklärung der verschiedenen Resultate führen, welche mir die Untersuchung der Chrysanilsäure gegeben hat.

Was das Verhältniss der Chrysanilsäure zur Anthranilsäure betrifft, so glaubte ich, dasselbe durch die interessante Zersetzung der Chrysanilsäure beim Kochen mit Mineralsäuren genau bestimmen zu können, und ich habe daher zu diesem Zwecke Versuche angestellt über das Verhältniss der beiden entstehenden Producte sowohl, als auch über die Zusammensetzung des krystallinischen blauschwarzen Körpers. Allein auch hier habe ich sehr abweichende Resultate bekommen, von welchen ich nur die von 3 Verbrennungen des blauschwarzen Körpers anführen will; ich erhielt dabei:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	66,85	73,89	72,55
Wasserstoff	3,95	3,96	3,97.

Auch hier also zeigt sich wieder dieselbe merkwürdige Uebereinstimmung im Wasserstoffgehalte wie bei der Chrysanilsäure, die Differenz im Kohlenstoffgehalte ist aber hier noch viel grösser und beträgt 7 p.C.; es ist diess jedoch, wie ich sogleich zeigen werde, nur eine Folge der Differenz, welche die Chrysanilsäure in ihrem Kohlenstoffgehalte gab, je nachdem sie aus Alkohol krystallisirt war oder nicht. Die zur ersten Analyse verwandte Substanz nämlich ist aus einer nicht durch Alkohol gereinigten Säure dargestellt, welche durchschnittlich 66,17 p.C. Kohlenstoff und 4,34 Wasserstoff gab; nimmt man nun diese Zahlen doppelt und zieht davon den Gehalt der wasserfreien Anthranilsäure an Kohlenstoff und Wasserstoff ab, so erhält man:

132,34	8,68
65,98	4,62
= 66,36 C	und 4,06 H

für die blauschwarze Substanz, Zahlen, welche ziemlich gut zu der ersten Analyse stimmen. Wenn man nun die wasserhaltige Chrysanilsäure nach der Formel $C_{28} H_{22} N_2 O_6$ zusammengesetzt annimmt, so würde sie zerfallen in 1 At. wasserfreie Anthranilsäure, welche aus der Flüssigkeit 1 At. Wasser aufnimmt, und in 1 At. der neuen Substanz, deren Formel dann $C_{14}H_{10}N_2O_3$ sein würde, nach welcher sie 66,48 p. C. Kohlenstoff und 3,88 p.C. Wasserstoff enthält. Diese Formel wird nun zwar durch die beiden letzten Analysen nicht bestätigt, allein auch bei ihnen finden wir eine Uebereinstimmung mit den ihnen entsprechenden Analysen der aus Alkohol krystallisirten Chrysanilsäure, aus welcher die zu ihnen verwandte Substanz dargestellt worden war. Die aus Alkohol krystallisirte Säure hatte durchschnittlich 68,81 p. C. Kohlenstoff und 4,33 p. C. Wasserstoff gegeben, und wenn wir mit diesen Zahlen eben so wie vorher verfahren, so erhalten wir:

137,62	8,62
65,68	4,62
= 71,64 C und	4,04 H

für die neue Substanz, Zahlen, welche sich denen der Analysen im Kohlenstoffgehalte zwar nur nähern, im Wasserstoffgehalte aber damit übereinstimmen. Es geht nun aber aus dem Angeführten hinreichend hervor, dass es sich vor Allem darum handelt, die Zusammensetzung der Chrysanilsäure mit Bestimmtheit zu ermitteln, und darauf werden meine Bestrebungen gerichtet sein; bis diese Frage gelöst sein wird, möge die neue Substanz noch namenlos bleiben, einige ihrer hauptsächlichsten Eigenschaften will ich hier jedoch noch anführen. Sie ist, wie es scheint, weder basischer noch saurer Natur und zeigt verschiedene Eigenschaften, je nachdem sie noch im feuchten Zustande und frisch bereitet, oder getrocknet und mit der atmosphärischen Luft einige Zeit in Berührung gewesen war. Im frischen Zustande ist sie mit tief purpurrother, in Blau sich neigender Farbe in Weingeist löslich, diese Löslichkeit verliert sie jedoch zum Theil nach dem Trocknen und giebt dann nur noch eine rothbraune Lösung; beide Lösungen scheinen durch den Einfluss der atmosphärischen Luft bald Veränderungen zu erleiden. Mit Alkalien zersetzt sich die frisch bereitete Substanz sehr bald unter Ausscheidung von Indigblau, bei der ge-

trockneten dagegen geht diess viel langsamer vor sich, so dass es fast scheint, als enthalte die Substanz reducirten Indigo in einer eigenthümlichen Verbindung und als werde dieser beim Trocknen wieder zu Indigblau oxydirt. Es bedarf daher auch diese Substanz noch einer weitern Untersuchung, und ich behalte mir vor, in der Fortsetzung dieser Arbeit auch auf sie wieder zurückzukommen.

Es bleibt mir nun nur noch übrig, ganz kurz noch eines neuen Körpers zu erwähnen, der sich durch freiwillige Zersetzung der Chrysanilsäure bildet. Wenn man nämlich eine Lösung eines chrysanilsauren alkalischen Salzes an der atmosphärischen Luft stehen lässt, so bildet sich auf ihrer Oberfläche nach einiger Zeit eine Haut von hellgrüner Farbe; unter dem Mikroskope zeigt sie Spuren krystallinischer Structur und beim Auflösen in Aether giebt sie kleine Krystalle. Die von ihr erhaltene Menge war jedoch bis jetzt zu gering, um sie einer weitern Untersuchung unterwerfen zu können, und ich muss mich daher vorläufig mit der Anführung ihrer Existenz begnügen.

V.

Ueber den Schwefelkohlenstoff.

Von

J. P. COUËRBE.

Erste Abhandlung, überreicht der Academie der Wissenschaften den 11. April 1836 *).

(Revue scientifique. Oct. 1840. p. 1.)

Kurzer Inhalt dieser Arbeit.

Der Schwefelkohlenstoff ist von Lampadius entdeckt worden. Er betrachtete ihn als eine Verbindung von Kohlen-

---

*) Der erste Theil der Untersuchung des Hrn. Couërbe über diesen Gegenstand, welchen der Verf. schon früher ausführlich mitgetheilt hat, wird hier, der Vollständigkeit wegen, im Auszuge aufgenommen, obwohl die Resultate, die darin enthalten sind, fast vollkommen mit denen übereinstimmen, die schon früher, ehe Hr. Couërbe seine Untersuchung ausführte, von Hrn. Zeise gewonnen und be-

stoff, Schwefel und Wasserstoff. Er erhielt ihn zufällig bei der Destillation von Schwefelkies mit Kohle, die er in der Absicht anstellte, mehr Schwefel zu erhalten. Dieser sonderbare Körper, welcher zuerst den Namen Schwefelalkohol erhielt, ist, obgleich er aus zwei festen Substanzen besteht, flüssig, ätherartig und sehr flüchtig. Er erhielt verschiedene Namen und gab zu sehr schönen Abhandlungen Veranlassung. Clément und Désormes, Berzelius, Cluzel, Vauquelin, Thénard, Zeise u. s. w. haben nach der Reihe Abhandlungen über den Schwefelkohlenstoff geliefert.

Clément und Désormes sind die ersten Chemiker, welche die wirkliche qualitative Zusammensetzung des Schwefelkohlenstoffes gegeben haben. Ihre Versuche befinden sich unter ihren interessanten Untersuchungen über den Kohlenstoff. Sie sind in dem XLII. Bande der *Annales de chimie* enthalten. Sie sind auch die ersten, welche ein directes und leichtes Verfahren, um ihn zu erhalten, angegeben haben. Wenn man sich ihres Verfahrens bedient und statt der Porcellanröhre eine gusseiserne Röhre von 3 Fuss Länge und von ungefähr 3 oder 4 Zoll im Durchmesser anwendet, die man gehörig mit kleinen Kohlenstücken anfüllt, so kann man täglich mehrere Pfunde Schwefelkohlenstoff erhalten. Da es leicht ist, mehrere Apparate auf einmal zu leiten, indem man 2 oder 3 zusammenstellt, so erhält man in einigen Stunden Massen von Product, welches wie Wasser überdestillirt.

Diese Röhren können nicht zu mehreren Operationen gebraucht werden. Der Schwefel greift sie an und durchlöchert sie oft nach Verlauf einiger Stunden. Man kann diesem Uebelstande dadurch abhelfen, dass man ihre innere Fläche mit einem Beschlage überzieht, welcher aus Thon, Sand und Kuhmist besteht.

---

kannt gemacht worden sind (Poggend. Ann. Bd. XXXV. S. 407). Vgl. Berzelius's Jahresbericht, Bd. XVII. S. 332 und Liebig's Ann. der Pharm. Bd. XIX. S. 261. Der zweite Theil der Abhandlung des französischen Chemikers enthält jedoch eine Anzahl neuer Erfahrungen, welche demselben eigenthümlich sind und dem interessanten Gegenstande eine bedeutende Ausdehnung verleihen.

D. Red.

Cluzel fand in einer besondern Abhandlung über diesen Körper, welche sich hauptsächlich über seine Natur und seine Zusammensetzung verbreitete, nach zahlreichen schwierigen und complicirten Versuchen, dass er besteht aus:

Kohlenstoff	28,49
Wasserstoff	5,86
Stickstoff	6,98
Radical des Schwefels	58,67.

Diess ist ein sonderbares Resultat, sowohl wegen der Beschaffenheit der gefundenen Elemente, als wegen ihres Verhältnisses.

Die wirkliche Zusammensetzung des Schwefelkohlenstoffes ist uns erst seit den Untersuchungen von Thénard und Vauquelin bekannt. Diese Chemiker, welche von der Academie den Auftrag erhielten, Cluzel's Arbeit zu prüfen, fanden durch einfache Versuche, dass der Schwefelkohlenstoff besteht aus:

Schwefel	86
Kohlenstoff	14.

Dieses Resultat wurde später durch die Analysen von Berzelius und Marcet bestätigt, welche fanden:

1 At.	Kohlenstoff	76,438
2 -	Schwefel	402,320,

welche in 100 Th. ausmachen:

Schwefel	84,84
Kohlenstoff	15,16.

Diese Zahlen stimmen, wie man sieht, mit den Resultaten Thénard's und Vauquelin's überein.

Die von mir angestellten Analysen leiten auf dieselbe Formel. Folgendes ist das Resultat meiner Versuche:

1)	Schwefelkohlenstoff	3,227
	Wasser erhalten	0,010
	Kohlensäure	1,905.
2)	Schwefelkohlenstoff	2,320
	Wasser	0,005
	Kohlensäure	1,350.

Die Wassermenge ist hier zufällig und rührt von der Luft her, welche ich ungetrocknet nach Beendigung des Versuches durch den Apparat strömen liess. Wenn ich daher diese Spur

von Feuchtigkeit unbeachtet lasse, so erhalte ich als Mittel dieser Analysen:

Kohlenstoff	16,205
Schwefel	83,795.

Alle diese Versuche beweisen, dass der Schwefelkohlenstoff in der That nur Schwefel und Kohlenstoff in den von Vauquelin, Thénard, Berzelius und Marcet angegebenen Verhältnissen enthält.

Der Siedepunct des Schwefelkohlenstoffes ist 45°, seine Dichtigkeit = 1,265, die seines Dampfes in Vergleich mit der der Luft 2,688. Sie wurde direct aus dem Versuche abgeleitet, dessen Resultate hier folgen:

Unterschied in dem Gewichte des mit Dampf und des mit Luft angefüllten Ballons	0,300
Temperatur des Dampfes	59°
Temperatur der Luft	12°
Luftdruck	752 Mm.
in dem Ballon zurückgebliebene Luft	0
Rauminhalt des Ballons	190 Cb.C.

Der Schwefelkohlenstoff verhält sich wie eine Säure. Indessen verbindet er sich nicht direct mit den Basen, sondern er bedarf einer organischen Substanz, wenn er diese Rolle wirklich spielen soll. Eben so kann er sich in Verbindung mit Aether oder Alkohol mit den Metalloxyden vereinigen und Salze bilden.

Es giebt zwei Arten, den Schwefelkohlenstoff mit den Oxyden zu verbinden, direct, indem man das Oxyd in Alkohol auflöst, und durch doppelte Wahlverwandtschaft. Die in Alkohol oder Aether löslichen Alkalien verbinden sich direct damit. Diese verschiedenen Verbindungen sind uns unter dem Namen von schwefelkohlenstoffäthersauren Salzen oder unter denen von Xanthüren bekannt.

Schwefelkohlenstoffäthersaures Kali.

Die Bereitung dieses Salzes ist sehr einfach. Sie wird bewerkstelligt, wenn man nimmt:

30 Gewichtstheile Kali,
36—40 Gewichtstheile absoluten Alkohol,
40 Gewichtstheile Schwefelkohlenstoff.

Man löst das Kali in Alkohol auf und setzt Schwefelkoh-

lenstoff zu, indem man das Gemenge lebhaft in einer Flasche schüttelt. Das Ganze erhitzt sich bald und giebt nach einigen Minuten Anzeigen von Krystallisation. Man muss das Gemenge in eine Schale giessen, um nach vollständiger Krystallisation die krystallinische Masse wegnehmen zu können. Wenn das Salz krystallisirt ist, was immer nach 5—6 Stunden stattfindet, wenn man 2 oder 3 Unzen Schwefelkohlenstoff auf diese Weise behandelt, so presst man es durch Leinwand und wäscht es mit Aether, um es von ein wenig darin enthaltenem Schwefelkalium zu befreien. Das auf diese Weise erhaltene Salz ist sehr rein. Es besitzt eine Strohfarbe, einen sehr widrigen Geruch und sehr widrigen bittern Geschmack.

Die Natur dieser Verbindung ist lange Zeit unbekannt gewesen. Zeise, dem man die Entdeckung der Xanthüre verdankt, glaubte anfangs, dass der Schwefelkohlenstoff dem Alkohol Wasserstoff entzöge und dass er sich so in eine Wasserstoffsäure umwandle, dass ferner der Schwefelkohlenstoff sich in einem eigenthümlichen Zustande darin befinde und die Rolle eines Radicals spiele, welches er Xanthogen, von ξανθός gelb, nannte, weil in der That diese Arten von Verbindungen mehr oder weniger gelblich sind. Diese Verbindung verlor bei Anwesenheit eines dem Bleioxyd analogen Metalloxyds seinen Wasserstoff auf Kosten des Sauerstoffes des Oxyds, und das neue Salz wurde ein Xanthür. Kurz, Zeise hatte die Theorie der Chlorüre und der chlorwasserstoffsauren Salze darauf angewandt.

In meiner Abhandlung habe ich mehrere Analysen angeführt, welche die genaue Zusammensetzung des Salzes von Zeise geben. Meine Resultate stimmen genau mit der Theorie überein und mit den letzten Versuchen der Gelehrten, welche sie wiederholt haben. Ich will hier die Resultate meiner Versuche in Zahlen angeben.

Die zur Bestimmung des Kali's angestellten vier Versuche gaben in 100 Theilen:

1) 28,30
2) 28,81
3) 30,00
4) 31,52,

wovon das Mittel gleich ist 29,89.

Die über den Kohlenstoff und Wasserstoff angestellten Ve suche haben auf 100 Th. gegeben:

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.
1)	22,194	3,063
2)	21,843	3,080
3)	21,286	3,108
4)	22,687	2,964,

wovon das Mittel ist:

Kohlenstoff	22,250
Wasserstoff	3,043.

Für den Schwefel, welcher in Schwefelsäure umgewa delt und durch Baryt bestimmt wurde, erhielt ich auf 100 T

1)	41,39
2)	41,66
3)	40,01
4)	39,18.

Hieraus ergiebt sich als Mittel 40,56.

Durch diese verschiedenen Resultate erhält man folge Zusammensetzung:

Kohlenstoff	22,252
Wasserstoff	3,053
Kali	29,890
Schwefel	40,245
Sauerstoff	4,803.

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel $C_8 H_{10} S_4, KO$ *), welche bei der Umwandlung in 100 Theile wird zu:

Kohlenstoff	22,75
Wasserstoff	3,06
Kali	29,24
Schwefel	39,92
Sauerstoff	5,00.

Man sieht sogleich, dass diese Zusammensetzung a folgender rationellen Formel $C_4 H_{10} O, K O, C_2 S_4$ entspricht, du welche dargestellt wird:

1 At.	Aether	$C_4H_{10}O$	
1 -	Kali		KO
2 -	Schwefelkohlenstoff	C_2	S_4.

*) C gleich 76,38.

Zeise hatte, wie ich bereits erwähnt habe, angegeben, dass der Schwefelkohlenstoff in diese Verbindungen als Radical eingehe u. s. w. Zufolge meiner Untersuchungen lassen sich diese Ansichten nicht länger behaupten.

Eben so wie der Sauerstoff kann auch der Schwefel als elektro-negativer Körper mit gewissen einfachen Körpern Säuren bilden. Diess ist jetzt eine hinlänglich erwiesene und völlig bekannte Thatsache. Indem sich der Kohlenstoff mit 1 oder 2 Atomen Sauerstoff verbindet, bildet er ein Oxyd und eine Säure, die beide gasartig sind. Wir kennen nicht die dem Kohlenoxyde entsprechende Schwefelkohlenstoffverbindung. Indessen zweifle ich nicht daran, dass sie existiren kann. Aber die Schwefelkohlenstoffsäure entspricht genau der Kohlensäure und muss ihr isomorph sein. Es fragt sich daher, warum man ihm alsdann nicht elektro-negative Eigenschaften beilegt, die zwar schwach sind, aber doch bei Anwesenheit gewisser Basen gesteigert werden können. Mir scheint diese Annahme mit bekannten Thatsachen übereinzustimmen. Schon Berzelius lässt ihn hinsichtlich der Schwefelmetalle diese Rolle spielen. Er nennt diese Verbindungen Sulpho-Carbonate. Ich werde daher den Schwefelkohlenstoff *Schwefelkohlenstoffsäure*, das Salz von Zeise *Schwefelkohlenstoff-Aether* und *Kali* nennen. Man kann aber auch annehmen, und die Analogie ist hierbei sehr auffallend, dass der Aether und die Schwefelkohlenstoffsäure eine eigenthümliche Säure ausmachen, die in Verbindung mit Basen dieselbe Gruppirung wie die Aethionsäure und die Isäthionsäure u. s. w. hätte. Wie diese Säuren enthält sie 1 At. Aether auf 2 At. Säure. Auf diese Art müssen jetzt meiner Meinung nach die Schwefelkohlenstoffverbindungen betrachtet werden.

Nach diesen unerwarteten Resultaten *) wurde es nöthig, die Verbindungen zu untersuchen, welche Zeise unter dem Namen von Xanthüren beschrieben hat. Denn da es jetzt bewiesen ist, dass wir nichts mehr mit Wasserstoffsalzen zu thun

*) Zu jener Zeit kannte ich noch nicht die neuen Untersuchungen von Zeise über die Zusammensetzung der Xanthate. Erst auf Veranlassung meiner Abhandlung gelangte die schöne Arbeit des dänischen Chemikers zu meiner Kenntniss.

haben, sondern mit neuen Salzen, welche ich *Schwefelsauerstoffsalze* nennen will, so musste ich mich überzeugen, ob die Schwefelkohlenstoffäthersäure 1 At. Wasser verliert, oder ob sie, ohne eine Veränderung zu erleiden, in Verbindung tritt und unlösliche Salze bildet, je nach der Basis, welche Bestandtheil derselben ist, wie sich übrigens die meisten Säuren verhalten.

Das Bleixanthür ist das einzige, welches ich der Analyse unterworfen habe, da mir das Kupferxanthür sonderbare und wichtige Anomalien gezeigt hatte, welche ich hier ihrer ganzen Ausdehnung nach nicht angeben kann. Sie gehören in eine andere Abhandlung, worin ich eine vollständigere Untersuchung der Xanthüre anstellen will. Indessen muss ich jetzt gleich beifügen, dass man bei Behandlung des Kupferxanthürs mit Aether eine ölige Substanz von grüner Farbe und ein anderes, in schönen harten und durchsichtigen Prismen krystallisirendes Product erhält, welches blos aus Kohlenstoff und Wasserstoff in solchen Verhältnissen besteht, wie beim ölbildenden Gase. Diese Prismen schmelzen bei der Wärme der Hand, und dieses charakteristische Kennzeichen reicht hin, um sie von dem Kohlenwasserstoff von Sérullas zu unterscheiden, welcher 110° C. zum Schmelzen erfordert. Das Kupferxanthür tritt auch dem Aether freien Schwefel ab.

Die Analysen des Bleixanthürs leiteten auf folgende Resultate:

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.
1)	17,83	2,07
2)	17,32	2,10
3)	17,42	1,99
Mittel	17,523	2,056.

Die aus diesen Zahlen sich ergebende Formel C_4H_8, C_2S_4PbO macht in 100 Th. aus:

Kohlenstoff	16,940
Wasserstoff	1,843
Schwefel	29,720
Bleioxyd	51,497.

Diese Analyse zeigt, dass die Schwefelkohlenstoffäthersäure bei der Verbindung mit dem Bleioxyd 1 At. Wasser verloren hat und dass die xanthinsauren Salze dieser Art aus Kohlenwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Metalloxyd bestehen. Aber

hierin liegt der grosse Irrthum, den ich in dieser Abhandlung begangen habe und der mich auf sehr verführerische Ansichten leitete, die jetzt nebst ihrem Principe der Vergessenheit übergeben sein mögen. Das xanthinsaure Bleioxyd hat in der That nicht die Formel, die ich so eben aus meiner Abhandlung angeführt habe. Es besteht, wie die anderen xanthinsauren Salze, aus Aether, Basis und Schwefelkohlenstoffsäure. Ich erkannte diess später, als ich durch Zeise's mir nicht bekannt gewordene Abhandlung, so wie durch Liebig's und Pelouze's Untersuchungen mehr darüber aufgeklärt war. Die wirkliche Formel für das xanthinsaure Bleioxyd ist daher $C_4H_{10}O,PbO,C_2S_4$. Sie unterscheidet sich um 1 At. Wasser von der aus meinen Versuchen abgeleiteten.

Die xanthinsauren oder schwefelkohlenstoffäthersauren Salze werden durch wasserhaltige Säuren leicht zersetzt. Aber nicht alle Säuren wirken auf dieselbe Weise. Wenn man das Salz von Zeise in Wasser auflöst und Schwefelsäure zusetzt, so wird dadurch eine ölige Flüssigkeit von Bernsteinfarbe und einem sehr widrigen stechenden Geruch, die mit schwefliger Säure gemengt ist, gefällt. Man bemerkt auch, dass ein wenig Schwefel niederfällt.

Diese ölige Flüssigkeit, welche nichts anderes als *Weinschwefelkohlensäure* ist, löst sich in Wasser nicht auf. Man kann sie daher bei ihrer Bereitung waschen, sie mit einer Pipette aufziehen und in ein passendes Gefäss bringen, wo sie sogleich merkwürdige Umwandlungen erleidet. Welches auch die Temperatur ist, so bemerkt man nach 8 oder 9 Minuten, dass diese ölige Säure sich erhitzt, sich ausdehnt, in's Sieden kommt, Dämpfe von Schwefelkohlenstoff entweichen lässt, sich trübt und sich endlich in zwei durchsichtige Schichten von fast gleichem Volumen trennt. Die Ursache dieser plötzlichen Zersetzung ist mir unbekannt. Die untere Schicht besteht blos aus reinem Schwefelkohlenstoff; die obere Schicht ist eine Auflösung dieses Körpers in wässrigem Alkohol, oder, wenn die beiden Schichten sich nicht zeigen, ist das Ganze nur eine Auflösung von Schwefelkohlenstoff in Alkohol. Es war leicht, sich durch Versuche von diesen Resultaten zu überzeugen.

Die Bildung der Weinschwefelkohlensäure lässt sich leicht erklären. Das Salz von Zeise absorbirt bei der Behandlung

mit wässrigen Säuren 1 At. Wasser, verbindet sich wirklich mit demselben und zersetzt sich hierauf in eine ölige Säure, indem sie ihre Basis der zersetzenden Säure abtritt. Angenommen, dass die zersetzende Säure Schwefelsäure ist, so erfolgt die Reaction nach folgender Formel:

$C_4H_{10}O,$	$C_2S_4,$	KO
$+\ H_2\ O,$	$+$	SO_3
$=\underbrace{C_4H_{12}O_2}$ $+$	$\underbrace{C_2S_4}$ $+$	$\underbrace{KO\,SO_3}$
Alkohol.	Schwefelkohlenstoff.	Schwefelsaures Kali.

Weinschwefelkohlenstoffsäure.

Nach diesen Resultaten könnte die Schwefelkohlenstoffäthersäure im freien Zustande nicht ohne Wasser existiren, wie die Aethionsäure und die Isäthionsäure. Sie würde immer der Weinschwefelsäure entsprechen, mit dem Unterschiede, dass die letztere in Verbindung treten kann, ohne Wasser zu verlieren, während die Weinschwefelkohlenstoffsäure immer ihr Wasser verliert und zu $C_4H_{19}O, C_2S_4$ wird. Indessen beweist die von Hennell und Marchand angestellte Analyse des weinschwefelsauren Kali's hinreichend, dass dieses Salz ein ätherschwefelsaures Kali $= C_4H_{10}O, S_2O_6, KO$ ist, und führt auf die Annahme, dass Alkohol niemals in diese Arten von Verbindungen eingeht und dass die Weinschwefelsäure und die Weinschwefelkohlenstoffsäure dieselbe Art von Umwandlung erleiden.

Die Erklärung der Bildung des Salzes von Zeise wird jetzt, nachdem wir uns in die Details eingelassen haben, leicht, weil dieses Salz wirklich aus Aether, Schwefelkohlenstoff und Kali in den Verhältnissen $C_4H_{10}O, C_2S_4, KO$ besteht, und weil sich zugleich Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kali bilden. Erfolgte die Reaction so, dass sie 1 At. jeder Verbindung erzeugte, so müsste man zugleich auf einander reagiren lassen:

3 At. Kali	$= 3(KO)$
3 - Schwefelkohlenstoff	$= 3(CS_2)$
1 - Alkohol	$= C_4H_{12}O_2,$

und man erhielt:

1 At. Salz von Zeise	$= C_4H_{10}O, C_2S_4, KO$
1 - Schwefelkalium	$= KS$

1 At.	unterschwefligsaures Kali	=	KO, SO
1 -	Wasser	=	H_2O
1 -	Kohlenstoff	=	C.

Der Kohlenstoff fällt zum Theil nieder, der andere Theil kann im Schwefelkalium aufgelöst bleiben, wie ich mich überzeugt habe. Folgende Gleichung drückt die Phänomene bestimmt aus:

$$C_4H_{12}O_2 + C_3S_6 + K_3O_3$$
$$= C_4H_{10}O, C_2S_4, KO + H_2O + SO, KO + KS + C.$$

Das Schwefelkalium und das unterschwefligsaure Kali *) bleiben in dem nicht gereinigten Salze zurück, 1 At. Wasser entwickelt sich und es setzt sich Kohlenstoff im freien Zustande ab.

Aber die Menge des Schwefelkaliums, die ich nicht genau bestimmt habe, ist allemal zu gering, um anzunehmen, dass sich auf 1 At. Salz 1 At. der anderen Körper bildet. Das Phänomen bleibt dasselbe, wenn man z. B. reagiren lässt:

4 At.	Alkohol	=	$4(C_4H_{12}O_2)$
9 -	Schwefelkohlenstoff	=	$9(CS_2)$
6 -	Kali	=	$6(KO)$.

In diesem Falle erhält man:

4 At.	Salz	=	$4(C_4H_{10}O, C_2S_4, KO)$
1 -	Schwefelkalium	=	KS
1 -	unterschwefligsaures Kali	=	KO, SO
4 -	Wasser	=	$4(H_2O)$
1 -	Kohlenstoff	=	C.

Diese Verhältnisse scheinen mir beinahe denen sich zu nähern, welche ich bei meinen Versuchen beobachtet habe. Die das Phänomen erklärende Formel wird daher folgende sein:

$$C_{16}H_{48}O_8 + C_9S_{18} + K_6O_6$$
$$= C_{16}H_{40}O_4, C_8S_{16}, K_4O_4 + KS + KO, SO + C + H_8O_4.$$

Aus diesem Auszuge geht hervor, dass meine erste Abhandlung Analysen, so wie die vollständige Geschichte des Schwefelkohlenstoffes enthält, ferner die Phänomene seiner Re-

*) Es ist zu bemerken, dass das Aequivalent des unterschwefligsauren Kali's nicht KO, SO ist, wie hier Couërbe annimmt, sondern KO, S_2O_2.

action auf Alkohol bei Anwesenheit von Kali und die analytische Untersuchung der entstehenden Producte, sodann die Untersuchung der Weinschwefelkohlenstoffsäure und die Theorie ihrer Bildung, endlich isomorphe Beziehungen zwischen dem Schwefelkohlenstoffe und der Kohlensäure. Ueberdiess sind allen beobachteten Thatsachen zahlreiche Betrachtungen beigefügt.

Zweite Abhandlung, überreicht der Academie der Wissenschaften im September 1840.

(Revue scientifique. October 1840. p. 11.)

Ueberblick über die erste Abhandlung.

Die Verbindungen des Schwefelkohlenstoffes mit den Alkalien und dem Aether, die Zersetzungen seiner Salze, die Wirkung der Hitze auf diese Salze zeigen Reactionen und erzeugen Verbindungen, mit denen die Chemiker sich bis jetzt sehr wenig beschäftigt haben. In der von mir herausgegebenen Abhandlung glaube ich die Reactionen des in Alkohol aufgelösten Kali's auf Schwefelkohlenstoff gehörig dargelegt zu haben. In der That habe ich durch Analysen bewiesen, dass sich beständig bildet:

xanthinsaures Kali
Kaliumpolysulphuret
unterschwefligsaures Kali
Wasser und Kohlenstoff.

Der Kohlenstoff wird in dem Kaliumpolysulphuret in Auflösung gehalten, er setzt sich aber beim Concentriren der Mutterlauge und beim Trocknen des Salzes ab. Zuweilen reisst er Spuren von Schwefel mit sich fort, was man beim Waschen des schwarzen kohligen Absatzes und dem darauf folgenden Verbrennen desselben in der freien Luft bemerkt, denn alsdann giebt er eine schwache schweflige Flamme, die sich leicht zu erkennen giebt. Man kann auch die Anwesenheit von Schwefel dadurch beweisen, dass man den erwähnten Rückstand mit Braunstein in einer ausgezogenen Röhre behandelt, deren Spitze man in einige Tropfen schwefelsaures Chromoxyd taucht. Bei einer geringen Wärme des Löthrohres erzeugt sich schweflige Säure, welche in das schwefelsaure Chromoxyd übergeht und

im sogleich eine grüne Farbe giebt. Dieses Mittel ist sehr ut, um Spuren mit fortgerissenen Schwefels in den Körpern u erkennen.

Man darf nicht glauben, dass dieser Absatz eine bestimmte 'erbindung von Schwefel und Kohlenstoff ist. Meine darüber ngestellten Analysen gaben mir zu abweichende Resultate, als ass man an Verbindungen dieser Art denken könnte. Man ann sich auch überzeugen, dass der Schwefel diesem Absatze los beigemengt ist, wenn man den Absatz mit siedendem Terentinöl behandelt, welcher den Schwefel auflöst, ohne den ;ohlenstoff zu verändern. Auch will ich noch erwähnen, dass er kohlige Absatz fast immer reiner Kohlenstoff ist, dass er ber oft mit Schwefel geschwängert wird, welcher durch blosas Waschen mit Wasser nicht entfernt werden kann.

Bekanntlich habe ich die Zusammensetzung der xanthinauren Salze angegeben. Ich habe zwei derselben bestimmt, on denen das eine wasserfrei, das andre wasserhaltig ist. Durch das erstere werden die eigentlich so genannten Xanthüre argestellt, und durch das zweite die hydroxanthinsauren Sale, wie man sie sonst nannte. Das eine enthält Aetheren, das ndere Aether. Der Unterschied wird übrigens durch folgende 'ormeln klar:

Xanthüre $= C_4H_8,H_2O,C_2S_4$ *)

hydroxanthinsaure Salze $= C_4H_{10}O,H_2O,C_2S_4$.

Diess sind die Ansichten, welche bei Aufstellung der Theoien gedient haben, die mich bei meiner ersten Abhandlung leieten. Aber durch Versuche, die schon vor den meinigen an;estellt worden waren und die ich nicht kannte, war die Zuammensetzung der xanthinsauren Salze im Allgemeinen durch ine einzige der der hydroxanthinsauren Salze entsprechende 'ormel $C_4H_{10}O,H_2O,C_2S_4$ bestimmt worden. Neue von Lie-

*) Da ich in der ersten Abhandlung die Zahl 76,438 als Atom;ewicht des Kohlenstoffes angenommen habe, so behielt ich sie n dieser bei und werde sie auch in allen folgenden Abhandlungen iber denselben Gegenstand beibehalten.

Ich musste den Leser davon benachrichtigen, weil ich in meinen etzten Abhandlungen dieses Gewicht aus Rücksichten des Isomorhismus verkleinert hatte, welche ich in meinen Betrachtungen an;egeben habe und auf die ich zurückkommen muss.

big und Pelouze zur Zeit der Reise dieses letztern Chemikers in Deutschland unternommene Untersuchungen haben die letztern Resultate von Zeise bestätigt. Ich selbst habe seitdem in den *Annales de chim. et de phys. T. LXVIII. p. 171.* anerkannt, dass die aus den Versuchen von Zeise hervorgehende Formel genau die Zusammensetzung der xanthinsauren Salze im Allgemeinen darstellt und dass bei meiner Analyse des Bleixanthürs ein Verlust von Wasser vorgekommen war.

Meine erste Abhandlung war besonders bestimmt, die uns ganz unbekannten Reactionen des Schwefelkohlenstoffes mit Bestimmtheit festzustellen. Sie verbreitet sich aber nicht umständlich über die verschiedenen Eigenschaften der darin enthaltenen Verbindungen und erwähnt durchaus nicht die verschiedenen durch die Zersetzung der xanthinsauren Salze durch die Hitze entstehenden Oele. In dieser Abhandlung habe ich zum Zweck, die Eigenschaften der Verbindungen kennen zu lehren, welche der Schwefelkohlenstoff erzeugt, und besonders die Wirkung der Hitze auf das xanthinsaure Kali sowohl als Bleioxyd zu untersuchen. Ich werde noch nicht vom xanthinsauren Kupferoxyd sprechen, da mir die Kürze der Zeit es nicht gestattet und hier auf dem Lande mir es nicht möglich ist, mich auf genaue Versuche einzulassen. Uebrigens wird dieses xanthinsaure Salz den einzigen Gegenstand einer dritten Abhandlung bilden, die ich, sobald ich kann, liefern werde.

Wirkung der Hitze auf das xanthinsaure Kali.

Setzt man das xanthinsaure Kali in einem Destillirgefäss der Wirkung der Hitze aus, so zersetzt es sich, indem es eine Menge von verschiedenen Verbindungen erzeugt, unter denen das Xanthinöl von Zeise sich befindet. Die Zersetzung des Salzes zeigt sich bei 200°. Die Versuche wurden in einem Oelbade geleitet und die Producte der Destillation in einem gläsernen Schlangenrohre verdichtet. Die Gase wurden in graduirten und mit Quecksilber angefüllten Eprouvetten aufgefangen. Man erhält daher drei Arten von Substanzen, nämlich: Flüssigkeiten, sehr stinkende Gase und einen festen Rückstand.

Die flüssigen Producte (das Xanthinöl von Zeise) bestehen aus viel Mercaptan, Schwefelkohlenstoff, Xanthil, zuweilen aus ein wenig von einem andern dichtern und schwefelhal-

;ern Oele, das ich später unter dem Namen *Xanthurin* un- :suchen will.

Der in der Retorte zurückbleibende Rückstand besteht aus lliumpolysulphuret, schwefligsaurem Kali und 7,5 p. C. Kohle. : besitzt eine rothe Farbe, zieht die Feuchtigkeit der Luft urk an, fällt das basisch essigsaure Bleioxyd roth und löst sich llig in Wasser auf.

Die Gase von sehr üblem Geruche enthalten Kohlensäure, lies Kohlenoxyd, Spuren von Schwefelwasserstoff, Dämpfe in Xanthin und von einer neuen gasartigen Verbindung, wel- e aus Kohlenoxyd und einem neuen schwefelwasserstoffhaltigen oducte besteht, welches dem oxydirten Wasser von Thénard tspricht.

Bei drei von mir zur Bestimmung der sich bei der Destil- lon des xanthinsauren Kali's bildenden flüssigen, festen und ıförmigen Producte angestellten Analysen erhielt ich folgende esultate:

1)	xanthinsaures Kali	50 Grammen
	Rückstand	29
	Flüssigkeit	14
	Gase, durch den Verlust bestimmt	8
2)	xanthinsaures Kali	61
	Rückstand	33
	Flüssigkeit	18
	Gas	10
3)	xanthinsaures Kali	66
	Rückstand	36
	Flüssigkeit	20
	Verlust an Gas	10

Das Mittel dieser drei Versuche gab auf 100 Gr. des nthinsauren Kali's:

Rückstand	54,95
Flüssigkeit	29,20
Gas und Dämpfe	15,05.

Das Gas dieser Menge Salz macht bei der Temperatur s Herbstes ungefähr 4¼ Litre aus. Diese Gase werden äter unten bei dem xanthinsauren Bleioxyde untersucht wer- n, weil die Destillation dieses xanthinsauren Salzes die

neue gasartige Verbindung fast ohne Beimengung andrer Gase giebt.

Der rothe Rückstand von Kaliumpolysulphuret gab bei der Analyse Kohle, schwefligsaures Kali, welches durch Alkohol und Aether abgeschieden wird, und viel Kaliumpolysulphuret. Da dieser Gegenstand nichts Interessantes darbietet, so übergehe ich die genaueren Details der Versuche, welche mich auf diese Resultate geführt haben, mit Stillschweigen. Indessen will ich erwähnen, dass ich mich von der Auflösung der Kohle in dem Kaliumpolysulphuret durch eine Säure überzeugt habe, durch welche die Kohle in Gestalt von leichten, mit Schwefel geschwängerten Flocken niedergeschlagen und durch Umwandlung in Kohlensäure bestimmt wurde.

Ich komme jetzt zur Untersuchung des flüssigen Productes, welches, wie weiter oben angegeben wurde, Mercaptan, Schwefelkohlenstoff und ein eigenthümliches geschwefeltes Oel enthält, indem das Ganze so das Xanthinöl von Zeise ausmacht. Aus dieser Zusammensetzung geht hervor, dass bei der Destillation dieses Gemenges bei 100° dasselbe vom Schwefelkohlenstoff und fast vom ganzen Mercaptan befreit wird. Die Abscheidung müsste selbst vollkommen sein. Dessenungeachtet ist diese erste Reinigung nicht hinreichend. Man muss, um das Mercaptan abzuscheiden, das zurückbleibende Product nach der Destillation bei 100° durch Quecksilberoxyd abscheiden, welches sogleich das Mercaptan absorbirt und eine leicht krystallisirbare Verbindung bildet. Es bildet sich gleichfalls ein wenig Schwefelquecksilber durch den freien Schwefel, welcher in dem Producte aufgelöst ist. Man filtrirt und destillirt zum zweiten Male in einem Oelbade. Das neue Product der Destillation ist nun schon fast ganz rein und kann nur noch *Xanthurin*, ein wenig Schwefel und zuweilen, aber selten, Spuren von Schwefelkohlenstoff enthalten. Diese Körper werden vom *Xanthil* durch in Alkohol aufgelöstes Kali abgeschieden. Wirklich erzeugen sich, wenn man gleiche Theile dieses letztern Oeles und des Xanthinöles mengt und das Gemenge 24 Stunden an einem kühlen Orte der Ruhe überlässt, bei der Annahme, dass das Oel noch Schwefelkohlenstoff enthält, zwei Salze und ein wenig Kaliumpolysulphuret. Der Schwefelkohlenstoff giebt xanthinsaures Kali und Xanthurin, ein eigenthümliches

Salz, welches ich weiter unten kennen lehren werde. Diese beiden Salze sind sehr löslich in Wasser, so dass dieselben, wenn man die Masse in einer Flasche mit engem Hals mit viel Wasser verdünnt, aufgelöst werden, und das Xanthil, welches unter dem Einflusse dieser Agentien keine Veränderung erleidet und unlöslich ist, auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt, wovon es durch eine Pipette entfernt wird. Es ist gelb und enthält ein wenig Wasser. Daher ist es nöthig, dasselbe über Chlorcalcium zu destilliren, um es rein zu erhalten.

Das auf diese Weise gereinigte Xanthil ist farblos, von einem sehr durchdringenden widrigen Geruche, der es aber fast nicht so sehr wie der des Mercaptan ist. Es ist in Wasser unlöslich, löslich in Aether und Alkohol. Bei 130° C. kommt es in's Sieden. Seine Dichtigkeit in Vergleich mit der des Wassers ist 0,894. Die Dichtigkeit seines Dampfes, aus Versuchen abgeleitet, ist 3,564. Folgendes sind die Resultate der Operation:

Unterschied der Gewichte	0,190	
Temperatur der Luft	11°	
Temperatur des Dampfes	195°	
Druck der Luft	28	
Rauminhalt des Ballons	297	Cubikcent.
in dem Ballon zurückgebliebene Luft	74	Cubikcent.

Aus diesem Versuche ergiebt sich das Gewicht des Litre Dampf zu 4,603, woraus man ableitet $\frac{4,603}{1,299} = 3,564$.

Die Elementaranalyse des Xanthils bot mir anfangs viele Schwierigkeiten dar, weil ich nicht die Vorsicht gebrauchte, dasselbe durch Aetzkali zu reinigen, und es immer veränderliche Mengen von Schwefel und Xanthurin zurückhielt. Als ich aber Mittel, es zu reinigen, aufgefunden hatte, stimmten die Resultate der Analyse besser mit einander überein. Ich stellte eine grosse Anzahl von Versuchen an, um die Zusammensetzung des Xanthils zu bestimmen, ich will aber dessenungeachtet nur einige anführen.

1)	Xanthil	0,400
	Kohlensäure	0,760
	Wasser	0,395.

Diese Resultate leiten auf folgende Zusammensetzung:

	Kohlenstoff	45,68
	Wasserstoff	9,55
	Verlust	45,98.
2)	Xanthil	0,830
	Kohlensäure	1,374
	Wasser	0,719.

Hieraus ergeben sich für die Elementarzusammensetzung folgende Verhältnisse:

Kohlenstoff	45,771
Wasserstoff	9,614
Verlust	44,615.

3)	Xanthil	0,755
	Kohlensäure	1,210
	Wasser	0,655.

Diese Resultate geben folgende Zusammensetzung in 100 Theilen:

Kohlenstoff	45,401
Wasserstoff	9,623
Verlust	45,399.

Diese Analysen bieten ohne Zweifel Verschiedenheiten besonders in dem Gewichte des Kohlenstoffes dar. Berücksichtigt man aber die Schwierigkeiten, welche man bei der Reinigung des Xanthils erfährt, so kann man diese geringen Abweichungen entweder einer geringen Menge von Feuchtigkeit oder von Schwefel beimessen, welche die zu den Versuchen angewandten Exemplare enthalten können. Wie dem auch sei, so ist das Mittel der drei oben angeführten Analysen folgendes:

Kohlenstoff	45,650
Wasserstoff	9,595
Verlust	44,755.

Drei Versuche, welche ich zur Bestimmung des Schwefels anstellte, gaben sehr nahe kommende Zahlen, ungeachtet die geringe Menge, die ich daraus vom Xanthil erhalten hatte, mich glauben liess, dass der Schwefel keinen Bestandtheil dieses neuen Körpers ausmacht und dass er nur mit Hülfe einer geringen Menge von Xanthurin, oder selbst im freien Zustande in dem Xanthil aufgelöst, darin vorkommt. Folgendes sind übrigens die Versuche, welche darüber angestellt worden sind:

1)	Xanthil	0,461
	erhaltener schwefelsaurer Baryt	0,093.

Dieser Versuch giebt 0,0202 schwefelsauren Baryt auf 100 Xanthil.

2) Xanthil 0,511
schwefelsaurer Baryt 0,109.

Diess giebt 0,0213 schwefelsauren Baryt auf 100 Xanthil.

3) Xanthil 0,492
schwefelsaurer Baryt 0,101.

Hieraus ergeben sich 0,0204 schwefelsaurer Baryt auf 100 Xanthil.

Das Mittel dieser drei Versuche giebt für den schwefelsauren Baryt die Zahl 0,0206 und für den Schwefel 0,00284, also ungefähr 3 Tausendtheile. Wir können daher schliessen, dass das Xanthil keinen Schwefel enthält, und dass die geringe darin vorkommende Menge desselben keinen Bestandtheil ausmacht, sondern von einer geringen Unreinigkeit herrührt. Der sich auf 45,5334 p.C. belaufende Verlust kann alsdann nur Sauerstoff sein.

Die aus dieser Zusammensetzung sich ergebende einfachste Formel ist $C_4H_{10}O_3$, welche ohne Zweifel sich auf die der Aetherarten zurückführen lässt. Man kann in der That das Xanthil als doppeltsauerstoffhaltigen Aether$=C_4H_{10}O+O_2$, oder auch als Aldehydhydrat $= C_4H_8O_2,H_2O$, oder auch wohl, wenn man lieber will, als C_4H_6O,H_4O_2 betrachten. Ich werde aber weiter unten zeigen, dass es rationeller ist, die erstere Formel anzunehmen. Wenn man jetzt die theoretische Zusammensetzung des Xanthils aufsucht, indem man von dieser Formel ausgeht, so erhält man fast die durch den Versuch erhaltenen Zahlen. Wirklich hat man:

Kohlenstoff 45,765
Wasserstoff 9,340
Sauerstoff 44,895.

Wenn wir endlich aus dieser Zusammensetzung das Gewicht des Dampfes von dem Xanthil zu bestätigen suchen, so finden wir auch sehr befriedigende Annäherungen. Wirklich erhalten wir:

$$C_4 = 3,3752$$
$$H_{10} = 0,6870$$
$$O_3 = 3,3078.$$

Die Summe dieser Zahlen ist 7,3700, welche die Dichtigkeit der Formel $C_4H_{10}O_3$ darstellt. Diese Zahl aber ist

ziemlich das Doppelte von der durch Versuche gefundenen Dichtigkeit, denn $\frac{7,37}{2} = 3,685$. Der Unterschied befindet sich, wie man sieht, innerhalb der Grenze möglicher Irrthümer und kann nur aus einigen Spuren von Feuchtigkeit entstehen. Meine Versuche bestätigen sich daher gegenseitig und beweisen, dass das Xanthil bestimmt aus 10 Volumen Wasserstoffgas, 8 Volumen Kohlenstoffdampf und 3 Volumen Sauerstoff, die zu 2 Volumen verdichtet sind, besteht. Die chemische und physikalische Formel des Xanthils ist demnach $= \frac{C_4H_{10}O_3}{2} = 3,685$.

Es fragt sich, in welcher Ordnung sich die Atome des Xanthils gruppiren? Man kann dreierlei Fälle annehmen, und vielleicht hat jeder derselben einige Reactionen für sich. Wirklich kann das Xanthil durch die drei folgenden Formeln dargestellt werden;

$$C_4H_{10}O,O_2$$
$$C_4H_8O_2,H_2O$$
$$C_4H_6O_3,H_4.$$

Die erste stellt oxydirten Aether, die zweite wasserhaltiges Aldehyd, welches man auch durch C_4H_6O,H_4O_2 bestimmen kann, die dritte endlich stellt das Radical der Essigsäure, verbunden mit 4 Atomen Wasserstoff und ein Hydrür bildend, dar. Ich kann noch kein Beispiel angeben, um die zwei letzteren Formeln zu bestätigen. Es ist aber wahrscheinlich, dass man durch Chlor oder einen andern Wasserstoff entziehenden Körper die 4 Atome Wasserstoff abscheiden und das reine oder entweder mit Chlor oder mit Chlorwasserstoffsäure verbundene Radical der Essigsäure erhalten kann. Wenn man aber dieses Resultat selbst erhielte, so fragt sich, ob man daraus schliessen dürfte, dass das Xanthil die Anordnung $C_4H_6O_3,H_4$ habe. Ich glaube es nicht und stütze mich dabei auf folgende Gründe:

Die Formel für das Aldehyd als Dampf lässt sich durch 4, die der Essigsäure durch 3 dividiren. Die Formel für den Aether und die für das Xanthil lassen sich in 2 Volumen theilen, das heisst, wir haben

$$\frac{C_4H_8O_2}{4} = \text{Aldehyd},$$

$$\frac{C_4H_8O_4}{3} = \text{Essigsäure},$$

$$\frac{C_4H_{10}O}{2} = \text{Aether},$$

$$\frac{C_4H_{10}O_3}{2} = \text{Xanthil}.$$

Daher ist nur die Formel für den Aether mit der für das Xanthil in Uebereinstimmung, weil sich alle beide physikalisch auf dieselbe Weise verhalten. Ich sage physikalisch, weil ich den Phänomenen dieser Art eine grosse Wichtigkeit beilege. Die chemischen Reactionen sind nur feine physikalische Phänomene, deren Kräfte wir nicht gehörig beurtheilen können, weil sie auf untheilbare und unsichtbare Atome wirken.

Von dieser kurzen Erörterung und Allem, was sie Interessantes darbieten kann, kehre ich zu der Formel für das Xanthil zurück. Ich erwähne daher, dass die Anordnung seiner Atome der der Atome des Aethers gemäss ist und dass seine rationelle Formel in diesem Falle $= C_4H_{10}O_3$ oder $C_4H_{10}O,O_2$ ist. Es ist hiernach viel Grund vorhanden, die Existenz eines dritten intermediären Körpers, welcher $C_4H_{10}O_2$ ähnlich ist, anzunehmen.

Malaguti hat bei seinen Versuchen mit den Aetherarten eine umfassende Hypothese aufgestellt, durch die er alle Aetherarten in die Classe der Aldehydverbindungen bringt. Ich glaube aber nicht, dass die von diesem Chemiker daraus abgeleiteten Folgerungen sich allgemein anwenden lassen, und es scheint mir erwiesen, dass zwei Classen von Radicalen existiren: das Radical des Aldehyds und das des Aethyls. Es wird die Chemiker vielleicht überraschen, dass meine Ansicht nach Alkohol und Aether nicht zu demselben Radical gehören sollen. Der Alkohol verliert nicht allein bei seiner Umwandlung in Aether ein Atom Wasser, sondern die Anordnung seiner Atome ändert sich auch ganz. Daher haben wir als Aldehydgruppe den Alkohol, das Aldehyd, das Mercaptan u. s. w., und als Aethylgruppe den Aether, das Xanthil, das Alkarsin u. s. w. **Malaguti** ist bei Aufstellung seiner Theorie von der Wirkung des Chlors auf den Aether ausgegangen. Aber daraus, dass das Chlor durch Abscheidung von 4 Atomen Wasserstoff reagirt, kann man wohl nicht schliessen, dass der Ae-

ther sich durch $C_4H_6O+H_4$ darstellen lässt. Die Sache würde ganz einleuchtend sein, wenn das Chlor seine Wirkung auf die 4 Atome Wasserstoff beschränkte und wenn andre Körper dieselbe Menge von Wasserstoff abscheiden könnten. Nun ist dies aber nicht der Fall. Wenn man z. B. durch ein anderes Agens nur zwei Atome Wasserstoff abscheiden könnte, so hätte man Grund, den Aether als C_4H_8O,H_2 zu betrachten, und wenn man durch ein in günstige Umstände versetztes Alkali eine der Formel C_4H_8O,M ähnliche und aus dieser Reaction entstehende Verbindung erhielte.

$$C_4H_8O,H_2+MO=C_4H_8O,M+H_2O.$$

Es fragt sich, ob es nicht rationell ist, den Aether als eine Wasserstoffsäure zu betrachten, deren Radical C_4H_8O, und die fähig wäre, sich mit den Metallen zu verbinden. Ich glaube, dass diese Annahme eben so natürlich, eben so logisch richtig ist, wie die andern, und dass sie beweist, wie schwierig es ist, eine rationelle Formel zu geben, selbst wenn man von noch so sehr bestimmten chemischen Reactionen ausgeht. Dagegen lässt sich freilich sagen, dass man doch wählen und bestimmen müsse, welches die wirkliche Formel für den Aether ist, ob man diesen Körper durch die erste, die zweite, die dritte oder die vierte dieser Formeln darstellen soll.

1) $C_4H_{10}O$
2) $C_4H_6O+H_4$
3) $C_4H_8O+H_2$
4) C_4H_8,H_2O.

Ich lasse für jetzt die Frage unbeantwortet.

Ungeachtet der so eben angegebenen grossen Verlegenheit, um die chemischen Körper darzustellen, trägt man kein Bedenken, rationelle Formeln zu geben, und alle Tage sieht man dieselbe Verbindung durch verschiedene Formeln darstellen. So ist das Aldehyd, welches anfangs $C_4H_8O_2$ war, nach Liebig C_4H_6O,H_2O. Ganz neuerlich ist die Formel von Dumas in C_2O_2, C_2H_2,H_6 umgewandelt worden. Die Essigsäure $C_4H_8O_4$, deren Reactionen so gut bestimmt und deren Radical bei uns neutral $=C_4H_6O_3$ wird, ist bei Dumas $=C_2O_2,C_2H_2,H_6$, eine wahrhaft sonderbare Formel, die durch nichts, selbst nicht einmal durch Dumas's Versuche gerechtfertigt wird.

Wie es sich auch mit diesen verschiedenen Ansichten erhalten mag, so ist es jetzt, wo wir alle dazu erforderlichen ata haben, leicht, die Wirkung der Wärme auf das xanthinaure Kali durch eine Formel darzustellen. Ich will zuerst die rhaltenen verschiedenen Producte nochmals erwähnen. Es sind rer sieben, nämlich:

Mercaptan
Xanthil
Xanthingas
Kohlensäure
Schwefelwasserstoff
Kohle
Kaliumpolysulphuret.

Ich habe auch unterschwefligsaures Kali und Schwefelohlenstoff angegeben; ich habe mich aber überzeugt, dass das rstere sich erst spät bildet und durch den Zutritt der Luft zum aliumpolysulphuret, und dass alsdann der Sauerstoff des Salzes icht mit in Rechnung kommt. Vom Schwefelkohlenstoff bilden ch nur Spuren, und wenn die Operation gehörig geleitet ird, bildet sich auch keiner. Der Mechanismus der Zersezang wird mit 6 Atomen xanthinsauren Kali's auf folgende Veise bewerkstelligt:

$$\underbrace{6(C_4H_{10}O,CS_2+KO,CS_2)=C_{36}H_{60}O_{12}S_{24}K_6}_{\text{wirkende Atome.}}$$

$$\underbrace{3(C_4H_{12}S_2)+2(C_4H_{10}O_3)+C_2O_2,H_2S_2+2(CO_2)+H_2S+C_{12}+6(KS_2{}^1\!/_2)}_{\text{Producte.}}$$

Das heisst: aus 6 Atomen xanthinsauren Kali's $=C_{36}H_{60}O_{12}$ $_{24}K_6$ bilden sich durch die Wirkung einer Wärme von 200° C.:

3 At.	Mercaptan	=	$3(C_4H_{12}S_2)$	= 2348,856
2 -	Xanthil	=	$2(C_4H_{10}O_3)$	= 1336,304
2 -	Xanthingas	=	$C_2O_2H_2S_2$	= 767,676
1 -	Schwefelwasserstoffsäure	=	H_2S	= 213,640
2 -	Kohlensäure	=	C_2O_4	= 552,876
12 -	Kohle	=	C_{12}	= 917,256
6 -	Kaliumpolysulphuret	=	$6(KS_2{}^1\!/_2)$	= 5956,920.

Bei der Berechnung dieser Resultate in 100 Theilen erilt man:

Mercaptan	19,409	= 30,468 Flüssigkeit
Xanthil	11,059	
Xanthingas	6,356	= 12,693 Gas
Kohlensäure	4,571	
Schwefelwasserstoffsäure	1,766	
Kohlenstoff	7,583	= 56,839 Rückstand.
Kaliumpolysulphuret	49,256	

Ich glaube, dass es nicht möglich ist, übereinstimmendere Resultate zu erhalten, das heisst, dass sie bei den flüssigen, gasförmigen und festen Producten, welche bei den Versuchen angegeben sind, wiederkehren. Denn die geringe Differenz entsteht ohne Zweifel daraus, dass sich das Gas anfangs mit Xanthindämpfen sättigt, welche aus den Dämpfen des Mercaptan und Xanthil bestehen; sodann auch daraus, dass die Flüssigkeit bei ihrer Verdampfung Spuren von Schwefel des Kaliumpolysulphurets mit sich fortreisst, denn man wird sich erinnern, dass ich den Dampf in dem Gase und den freien Schwefel in der Flüssigkeit angegeben habe. Zufolge dieser theoretischen Resultate, so wie deren der Versuche, würde die Flüssigkeit 2 Procent Schwefel und das Gas $^1/_2$ Procent von dem Dampfe der Flüssigkeit mit sich fortreissen, welche aus viel Mercaptan und wenig Xanthil besteht, indem das erstere flüchtiger als das zweite ist. Diess ist unter den Umständen, wobei diese Operationen vorgenommen werden, ganz unvermeidlich.

Es geht daher aus allen diesen Thatsachen hervor, dass sich bei der Destillation des xanthinsauren Kali's, wenn sie mit Vorsicht in einem Oelbade geleitet wird, weder Schwefelkohlenstoff, noch unterschwefligsaures Kali bilden darf und dass die Reaction auf 6 Atome xanthinsaures Kali stattfindet.

Von den xanthinsauren Metallsalzen.

Die xanthinsauren Metallsalze, welche man sonst Xanthüre nannte, haben die Zusammensetzung der xanthinsauren Alkalien, d. h. sie enthalten:

1	Atom	Aether	$= C_4H_{10}O$
1	-	Oxyd	$= MO$
2	-	Schwefelkohlenstoff	$= C_2S_4$.

Ihre Bereitung ist sehr einfach. Sie besteht darin, dass man zwei sehr verdünnte Auflösungen eines Metallsalzes und

eines löslichen xanthinsauren Salzes, wie z. B. das des Kali's, zusammenmischt, so dass man eine vollständige Zersetzung erhält, und der Niederschlag mit destillirtem Wasser gewaschen wird. Der Niederschlag ist nach gehörigem Waschen und Trocknen reines Xanthür. Es ist bei dieser Bereitung sehr wichtig, nicht zu concentrirte Auflösungen anzuwenden, wenn man eine Zersetzung der xanthinsauren Salze vermeiden und die Abscheidung eines gelblichen, stark riechenden und der Hydroxanthinsäure analogen Oeles bewirken will, welches ein sehr mit Schwefel geschwängertes Xanthurin ist. Ich will bei dem xanthinsauren Kupferoxyd davon sprechen. Eine mit 200 Gr. xanthinsaurem Kali, welches in 500 Gr. Wasser aufgelöst wurde, vorgenommene Operation bewirkte durch Reaction auf eine entsprechende Menge essigsauren Bleioxyds die Abscheidung einer grossen Menge einer öligen Substanz, welche ich sehr leicht durch eine Pipette entfernen und der Analyse ohne vorgängige Reinigung unterwerfen konnte. Wenn dieses Phänomen sich zeigt, so muss das Gemenge stark geschüttelt werden, um die Verbindung wieder herzustellen. Aber das erhaltene Salz ist alsdann niemals so schön, es ist riechend und hat ein fettiges Ansehen. Nach dieser Bemerkung ist es daher von Wichtigkeit, die Auflösungen bei der Bereitung der unlöslichen xanthinsauren Salze zu verdünnen.

Xanthinsaures Bleioxyd.

Das xanthinsaure Bleioxyd wird durch Zersetzung des xanthinsauren Kali's durch essigsaures Bleioxyd bereitet. Der Niederschlag, mit destillirtem Wasser gewaschen und in der Hitze oder an der Sonne getrocknet, ist amorphes xanthinsaures Bleioxyd. Dieses durch blosses Fällen erhaltene Salz ist sehr veränderlich und wird mit der Zeit, selbst in einer hermetisch verschlossenen Flasche, schwarz. Es zeigt zuweilen Verschiedenheiten in seiner Zusammensetzung. Aus diesem Grunde gaben ohne Zweifel meine ersten Analysen Abweichungen in ihren Resultaten und veranlassten mich, die xanthinsauren Metallsalze als Verbindungen mit Doppeltkohlenwasserstoff statt mit Aether, den sie wirklich enthalten, zu betrachten.

Das xanthinsaure Bleioxyd wird dadurch gereinigt, dass man es in Alkohol krystallisiren lässt. Zu diesem Zwecke löst

man es darin bei einer Temperatur von 45—50° C. auf. Das xanthinsaure Bleioxyd löst sich bei dieser Temperatur auf und krystallisirt beim Erkalten in langen seidenglänzenden Nadeln von einer etwas gelblichen Farbe und einem asbestartigen Aussehen. Bringt man das Ganze auf ein Filter, so erhält man die Krystalle in höchster Reinheit. Es ist von Wichtigkeit, den Alkohol nicht in's Sieden kommen zu lassen, weil sich dann ein Theil des Salzes zersetzt. Es bildet sich unlösliches Schwefelblei, welches beim Erkalten auf die Krystalle niederfällt und sie verunreinigt. Es ist eine grosse Menge von Alkohol zur Auflösung des xanthinsauren Bleioxyds bei der angegebenen Temperatur erforderlich. In der Kälte lösen sich nicht einmal Spuren davon auf.

Mit dem auf diese Weise bereiteten xanthinsauren Bleioxyd habe ich Versuche angestellt, um seine Zusammensetzung mit Bestimmtheit kennen zu lernen. Die von mir angestellten Analysen stimmen alle mit den von Zeise gefundenen Resultaten überein. Wie die Zusammensetzung der xanthinsauren Alkalien, enthält die des xanthinsauren Bleioxyds

1 At.	Aether	=	468,752
1 -	Bleioxyd	=	1394,510
2 -	Schwefelkohlenstoff	=	957,510.

Hieraus leitet man die Formel $C_4 H_{10} O, Pb O, C_2 S_4$ ab, wonach man in 100 Th. hat:

Kohlenstoff	16,262
Wasserstoff	2,210
Bleioxyd	49,447
Schwefel	28,531
Sauerstoff	3,550.

Das xanthinsaure Bleioxyd ist unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol, unlöslich und unzersetzbar in Aether und wird durch Hitze und Säuren leicht zerstört (*Ann. de Chim. et de Phys. LXVIII. 172*).

Die Zersetzung des xanthinsauren Bleioxyds durch Hitze wird in einer Retorte oder einem Kolben vorgenommen, deren Bauch in ein Oelbad ganz eingetaucht wird. Die Destillation beginnt bei 130° C. und es bilden sich, wie bei dem xanthinsauren Kali, Flüssigkeiten und viel Gas. Wenn man dem Ap-

arate eine solche Einrichtung giebt, dass man alle Producte ammeln kann, so erhält man folgende Resultate:

1) Xanthinsaures Bleioxyd	92,0 Gr.	=	auf 100
Rückstand	54,0 -	=	58,69
Flüssigkeit	30,0 -	=	8,71.

Das Gasvolumen bei einer Temperatur von 10° und einem uftdrucke von 765 Mm. betrug 2400 Cubikcent., ungefähr ½ Litre.

2) Xanthinsaures Bleioxyd	87 Gr.	=	auf 100
Rückstand	50 -	=	57,47
Flüssigkeit	30 -	=	34,48
Gas	7 -	=	8,05.

Das Gasvolumen bei einer Temperatur von 8° und einem uftdrucke von 766 Mm. betrug 2240 Cubikcent., ungefähr ¼ Litre.

3) Xanthinsaures Bleioxyd	82 Gr.	=	auf 100
Flüssigkeit	29 -	=	35,36
Rückstand	45 -	=	54,87
Gas	8 -	=	9,70.

Das Gasvolumen betrug 2128 Cubikcent. bei einem Luftrucke von 766 Mm. und einer Temperatur von 8°.

4) Xanthinsaures Bleioxyd	48 Gr.	=	auf 100
Rückstand	28 -	=	58,33
Flüssigkeit	16 -	=	33,33
Gas	4 -	=	8,34.

Das bei diesem Versuche erhaltene Gas betrug 1270 Cukcent., d. h. ungefähr 1¼ Litre. Als Mittel für diese 4 ersuche ergiebt sich in 100 Th.:

Rückstand	57,34
Flüssigkeiten	33,94
Gas	8,72.

Die Verschiedenheiten, welche man bei diesen Versuchen merkt, rühren von der grössern oder geringern Trockenheit s Salzes her, denn jedesmal wurde neues xanthinsaures Bleiyd angewandt. Nimmt man an, dass der Rückstand nur reis Schwefelblei ist = PbS, so giebt die Theorie die Zahl, welche der des dritten Versuches entspricht. Wenn man er bedenkt, dass man es mit durch blosses Fällen erhaltenem nthinsaurem Bleioxyd zu thun hat und dass es fast unmög-

lich ist, es in diesem Zustande so zu erhalten, dass es der angegebenen theoretischen Zusammensetzung entspricht, dass ferner der von seiner Zersetzung herrührende Rückstand von Schwefelblei beständig einen starken Geruch hat und dass er alsdann Spuren von organischen Substanzen enthalten muss, so ist die durch die Versuche angezeigte Zersetzung des xanthinsauren Bleioxyds durch Hitze innerhalb der Grenzen der Wahrheit. Das überdiess in der Retorte zurückbleibende Sulfür hält immer etwas mehr Schwefel zurück, als zur Bildung des Einfachschwefelmetalles erforderlich ist. Es hält auch Spuren von Kohle zurück, denn 20 Gr. dieses Sulfürs, mit Borax und Eisenfeilspänen geschmolzen, gaben einen Bleikönig, welcher 15 Gr. und 2 Decigr. wog. Ein anderer Versuch mit Salpetersäure gab auf 1 Gr. zurückbleibendes Sulfür eine 0,765 dieses Metalles entsprechende Menge von schwefelsaurem Bleioxyd.

Die durch die Destillation des xanthinsauren Bleioxyds entstehenden Flüssigkeiten.

Die Flüssigkeiten, welche man bei der Destillation des xanthinsauren Bleioxyds erhält, bestehen aus Schwefelkohlenstoff, ein wenig Mercaptan, Alkohol, *Xanthurin* und zuweilen aus Spuren von Xantbil. Man kann daher 4 Zeitpuncte der Destillation annehmen, welche dazu dienen, sie von einander abzuscheiden und die Producte mehr oder weniger zu reinigen.

1) Destillation bei 60°
2) — — 120°
3) — — 140°
4) — — 200°.

Die Flüssigkeiten der drei ersten Destillationen sind farblos und von einer von der des Wassers nicht sehr verschiedenen Dichtigkeit. Die von der vierten Destillation ist etwas gelblich und schwerer als Wasser. Sie unterscheidet sich von der der dritten Destillation nur durch eine darin aufgelöste geringe Menge von Schwefel. Die bei der Temperatur von 60° erhaltene Flüssigkeit besitzt einen widrigen Geruch, und ihr spec. Gew. ist 1,1971. Beim Verbrennen bildet sie Wasser, schweflige Säure und Kohlensäure. Ihre Analyse leitete auf folgende Zahlen:

Flüssigkeit bei 60°	0,925
Kohlensäure	0,631
Wasser	0,105,

oraus sich für die Elementarzusammensetzung von 100 Th. ubstanz ergiebt:

Kohlenstoff	18,860
Wasserstoff	1,254
Schwefel	79,884.

Die Formel für diese Flüssigkeit ist $C_{15}H_{12}S_{24}$, welche h in $C_4H_{12}S_2 + C_{11}S_{22}$ umwandle und welche deutlich ein emenge anzeigt von:

1 At.	Mercaptan	$= C_4H_{12}S_2$
11 -	Schwefelkohlenstoff	$= C_{11} \quad S_{22}$.

Daher bestehen, wie ich es weiter oben angegeben habe, e ersten bei der Zersetzung des xanthinsauren Bleioxyds übergehenden Portionen von Flüssigkeit aus reinem Schwefelkohlenstoff und reinem Mercaptan in nicht constanten Mengen, wie h mich durch eine grosse Anzahl von Versuchen überzeugt ıbe. Man überzeugt sich auch leicht, dass die bei 60° überestillirende Portion Mercaptan enthält, wenn man sie über Quecklberoxyd erhitzt. Die Flüssigkeit wird etwas schwarz und es ldet sich sogleich Quecksilbermercaptid, welches fast sogleich rystallisirt. Die Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff kann man urch weingeistige Kaliauflösung beweisen, welche sogleich ie Krystallisation von mit Mercaptan verunreinigtem xanthinurem Kali erzeugt. Es geht daher aus diesen Thatsachen ervor, dass die Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff und von ercaptan in der Flüssigkeit der ersten Destillation nicht bezweifelt werden kann.

Die bei 100 und 120° flüchtigen Flüssigkeiten bestehen ich aus ein wenig Mercaptan, zuweilen aus Spuren von Schwelkohlenstoff, Alkohol und ein wenig bei 140° überdestillinder Flüssigkeit; denn es ist unmöglich, diese verschiedenen örper durch blosse Destillationen zu entfernen. Der Alkohol ieht den grössten Theil davon aus. Man beweist das Dasein eser Producte: 1) des Mercaptan durch Quecksilberoxyd; 2) es Schwefelkohlenstoffes und des Alkohols durch Aetzkali, elches Salz von Zeise giebt; 3) durch Verdünnen der Flüsgkeit mit Alkohol und durch nachherige Behandlung dersel-

ben mit sehr wenig in Alkohol aufgelöstem Kali; indem man die Reaction einige Stunden fortgehen lässt und das Ganze mit Wasser behandelt, löst sich das Salz von Zeise vollständig auf und die Flüssigkeit von 140° schwimmt nach einigen Stunden Ruhe oben auf. Zuweilen findet man Spuren von Xanthil. Es ist bei diesem letztern Versuche unerlässlich, die weingeistigen Flüssigkeiten zu verdünnen, denn wenn man sie concentrirt anwendet, so wird die Flüssigkeit von 140° auch fest und giebt ein in Wasser lösliches Salz, so dass sie ganz verschwindet. Auf jeden Fall ist dieses Salz von dem von Zeise verschieden, so dass man bei einer aufmerksamen Untersuchung sie leicht von einander unterscheiden kann.

Da die Flüssigkeiten von 60 und 120° bekannt sind, so bleibt uns noch die durch die Destillation bei 140° entstehende zu untersuchen übrig. Ihre Natur, ihre Zusammensetzung und die Art, wie sie sich gegen Kali verhält, machen sie unserer Aufmerksamkeit werth. Ich nenne sie *Xanthurin*.

Von dem Xanthurin.

Um dieses Product in reinem Zustande zu erhalten, muss man nach Abscheiden der erwähnten Flüssigkeiten durch Destillation sie mehrere Male bei 145° destilliren und sie nur bei dieser Temperatur sammeln, denn bei einer niedrigern Temperatur könnte sie flüchtigere Flüssigkeiten, besonders aber ein wenig Xanthil zurückhalten, welches sich oft bei der Destillation der Xanthüre bildet und das man nur durch Destillation abscheiden kann, da ich noch keine Verbindung kenne, welche sich desselben direct bemächtigen könnte.

Das reine Xanthurin ist farblos, von einem eigenthümlichen, nicht widrigen Geruche, von einem milden Geschmacke und einem von dem des Wassers nicht sehr verschiedenen spec. Gewichte, welches 1,012 beträgt. Eine 4,357 destillirtes Wasser bei einer Temperatur von 8° enthaltende Flasche enthielt 4,445 Xanthurin. Indessen kann seine Dichtigkeit von 1,012 bis 1,020 abweichen, wegen des darin aufgelösten freien Schwefels, von dem es schwierig ist, dasselbe mit Sicherheit zu befreien. Man kann jedoch eine grosse Menge davon durch Destilliren desselben über Aetzkali oder durch Schütteln desselben mit einer wässrigen und concentrirten Auflösung von Aetzkali ab-

scheiden. Wie dem auch sei, so bringt diese geringe Menge Schwefel keine Veränderung in dem Resultate seiner Reaction hervor und macht die Phänomene nicht merklich complicirter. Die Dichtigkeit seines Dampfes betrug 4,541. Versuch:

Unterschied der Gewichte	0,350
Temperatur der Luft	11°
Luftdruck	28 Zoll
Temperatur des Dampfes	195°
Rauminhalt des Ballons	260 Cubikcent.
zurückgebliebene Luft	74 —

Das Xanthurin enthält Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und Sauerstoff. Aus folgenden Analysen wird man sehen, dass wir diesen Körper als einen zusammengesetzten Aether betrachten müssen.

1)	Xanthurin	0,511
	Kohlensäure	0,860
	Wasser	0,356.
2)	Xanthurin	0,670
	Kohlensäure	1,130
	Wasser	0,470.

Diese zwei Versuche geben auf 100 Th. Substanz:

Kohlenstoff	46,510	46,614
Wasserstoff	7,726	7,781,

woraus sich als Mittel ergiebt:

Kohlenstoff	46,562
Wasserstoff	7,753.

Andere Untersuchungen gaben ähnliche Resultate.

Bestimmung des Schwefels.

1)	Xanthurin	0,473
	erhaltener schwefelsaurer Baryt	0,546
	Schwefel	0,075.
2)	Xanthurin	0,608
	schwefelsaurer Baryt	0,608.
3)	Xanthurin	0,560
	schwefelsaurer Baryt	0,587
	Schwefel	0,081.
4)	Xanthurin	0,390
	schwefelsaurer Baryt	0,450
	Schwefel	0,062.

Diese nach den in der ersten Abhandlung angegebenen Verfahrungsarten angestellten Versuche geben auf 100 Theile Xanthurin:

1) 15,88 Schwefel
2) 14,97
3) 14,46
4) 15,92.

Das Mittel dieser vier Analysen ist gleich 15,307 Schwefel auf 100. Ich nehme daher folgende Zusammensetzung des Xanthurins an:

Kohlenstoff	46,562
Wasserstoff	7,726
Schwefel	15,307
Sauerstoff	30,405.

Die mit diesen Zahlen übereinstimmende Formel ist $C_8H_{16}O_4S$, denn sie leitet auf folgende Zahlen:

Kohlenstoff	46,59
Wasserstoff	7,66
Schwefel	15,34
Sauerstoff	30,47.

Es fragt sich jetzt, ob man das Xanthurin als eine besondere Schwefelverbindung, oder als einen eigenthümlichen, unverbundenen Schwefel enthaltenden Körper betrachten soll. Durch die Formel kann zugleich Essigäther oder Aldehyd dargestellt werden, denn $C_8H_{16}O_4S = C_4H_8O_2 \times 2 + S = C_4H_{10}O + C_4H_6O_3 + S$. Es lässt sich aber vermuthen, dass, wenn man ein solches Gemenge in Alkohol und nachher in Wasser auflöst, die ganze ölige Xanthurinflüssigkeit verschwinden würde, weil das Aldehyd und die Essigsäure in Wasser löslich sind und weil alsdann der Schwefel niederfallen und die Flüssigkeit trübe machen würde, was nicht der Fall ist, weil endlich die Destillation bei gehöriger Leitung Aldehyd und Essigäther in mehr oder weniger reinem Zustande, so wie einen Rückstand von Schwefel geben würde, was auch nicht geschieht. Auch ist es unwahrscheinlich, dass ihr Siedepunct so hoch sein würde, weil das Aldehyd bei 22° und der Essigäther bei 72° siedet. Wenn bei der Destillation die Auflösungsmittel und neutralen Fällungsmittel den Schwefel nicht daraus abscheiden, so muss man daraus schliessen, dass man es nicht mit einer Auflösung,

it einem blossen Gemenge, sondern mit einer eigenthümlichen erbindung zu thun hat. Uebrigens reicht es hin, Xanthurin n einziges Mal gesehen, gerochen und gekostet zu haben, um immer wieder zu erkennen und um sich zu überzeugen, dass ein eigenthümlicher neuer Körper ist.

Virkung des in Alkohol aufgelösten Kali's auf das Xanthurin.

Wenn man Xanthurin mit in Alkohol aufgelöstem Kali behandelt, so krystallisirt das Gemenge sogleich, bildet ein weisses Salz, welches man durch Auspressen zwischen Leinwand hält und welches man mit Aether waschen muss, um es rein zu erhalten. Fast die Hälfte der Flüssigkeit verschwindet. Wenn man dieses Salz nach vorheriger Reinigung der Analyse unterwirft, so bemerkt man, dass es aus Schwefel, Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenstoff und Kali besteht. Wir wollen jetzt in die Details der Versuche eingehen.

Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes.

1)	Salz	1,020
	Kohlensäure	0,649
	Wasser	0,222.
2)	Salz	1,384
	Kohlensäure	0,840
	Wasser	0,275.
3)	Salz	0,948
	Kohlensäure	0,599
	Wasser	0,208.

Diese Resultate geben auf 100 Th. für den Kohlenstoff und Wasserstoff:

1)	Kohlenstoff	17,539	Wasserstoff	2,415
2)	—	17,780	—	2,200
3)	—	17,470	—	2,430
	Mittel	17,596	Mittel	2,381.

Bestimmung des Schwefels.

1)	Salz	0,419
	schwefelsaurer Baryt	0,340
	Schwefel	0,047.
2)	Salz	0,472
	schwefelsaurer Baryt	0,390
	Schwefel	0,054.

Das Mittel dieser beiden Versuche ist auf 100 gleich 11,33, indem der erstere 11,22 und der zweite 11,44 Schwefel auf 100 gegeben hatte.

Bestimmung des Kali's.

	1)	Salz	0,587
		Chlorkalium	0,450.
	2)	Salz	0,790
		Chlorkalium	0,605.
Mittel	=	Chlorkalium	0,7720
	=	Kalium	0,4055
	=	Kali	0,4882.

Hieraus ergiebt sich:

Kohlenstoff	17,596
Wasserstoff	2,381
Schwefel	11,440
Kali	48,820
Sauerstoff	19,763.

Die mit diesen Zahlen zusammenfallende Formel ist gleich $C_4H_6O_3,KO + \frac{1}{3}KS$. Sie drückt ein Gemenge von 1 At. essigsaurem Kali und ⅓ Atom Dreifachschwefelkalium aus. Die aus dieser Formel abgeleitete theoretische Zusammensetzung ist:

Kohlenstoff	17,667
Wasserstoff	2,163
Kali	39,859
Kalium	11,361
Schwefel	11,633
Sauerstoff	17,317.

Anfangs glaubte ich, es mit einem neuen eigenthümlichen Salze zu thun zu haben, und berechnete dafür die Formel $C_4H_6O_3$ $S, 1\frac{1}{3}KO$, welche auf diese Weise ein Salz darstellt, das auf 1 At. Schwefelsäure ⅓ Basis enthalten haben würde, indem die aus dieser Formel abgeleitete Zusammensetzung in 100 Th. sich übrigens sehr wenig von der direct gefundenen Zusammensetzung entfernt. Wirklich ist sie:

Kohlenstoff	17,330
Wasserstoff	2,122
Schwefel	11,402

Kali	52,140
Sauerstoff	17,006.

Nur erst später und nachdem ich meine Bemerkungen auf-erksamer geprüft hatte, habe ich die Ansicht, eine solche Ver-indung anzunehmen, aufgegeben und bin veranlasst worden, inige neue Versuche über dieses Salz anzustellen. Alsdann berzeugte ich mich durch das essigsaure Bleioxyd, dass das alz, obwohl sehr weiss, doch Kaliumpolysulphuret enthält, und ass nach Entfernung dieser Portion Kaliumpolysulphuret aus der ormel essigsaures Kali zurückbleibt, das ich nachher gereinigt nd so behandelt habe, dass es mir gelang, dasselbe zu erkennen.

Das Xanthurin zersetzt sich also beim Zusammentreffen mit i Alkohol aufgelöstem Kali völlig, so dass es seinen Schwe-l abgiebt und essigsaures Kali und Alkohol bildet.

Von dem Xanthingase.

Nachdem ich mich nach einander mit dem Rückstande, 'elcher in dem Sulfür und verschiedenen Flüssigkeiten besteht, eschäftigt habe, muss ich, um Alles, was mit der Destillation ar xanthinsauren Salze in Beziehung steht, anzugeben, von em Xanthingase sprechen. Ich glaubte anfangs, dass dieses as nur ein Gemenge von Kohlensäure, Kohlenoxydgas und chwefelwasserstoffgas sei. Als ich aber später eine grössere lenge dieses Productes behandelte, konnte ich seine wirkliche atur, welche neu ist, erkennen.

Dieses Gas ist äusserst stinkend. Der Geruch des Mer-iptan ist nichts gegen den seinigen, obwohl er dem des Mer-iptan sehr nahe kommt. An der Luft entzündet, brennt es it blauer Flamme, wie es bei einem Gemenge von Schwefel-asserstoff und Kohlensäure der Fall ist. Das Product dieser erbrennung ist Wasser, schweflige Säure und Kohlensäure, i setzt sich Schwefel ab. Die Luft muss erneuert werden, enn man will, dass die Verbrennung vollständig erfolgen soll. ie metallischen Auflösungen geben kaum schwarzes Sulfür nd das sich bildende rührt nur von Spuren damit gemengten chwefelwasserstoffes her. Wenn man in eine ziemlich grosse prouvette, z. B. von einem halben Litre, die über Quecksilber ebracht und mit diesem Gase angefüllt ist, vermittelst ei-er gekrümmten Pipette ungefähr eine halbe Unze Kalilauge

von 36° bringt, so erfolgt die Absorption langsam. Nach Verlauf von 24 Stunden ist sie vollständig und man findet sehr durchsichtige Krystalle von Schwefelwasserstoff - Schwefelkalium, wodurch metallische Lösungen schwarz gefällt werden. Die Auflösung enthält auch kohlensaures Kali. Alkohol, Aether und ätherische Oele lösen das Xanthingas ungefähr in folgenden Verhältnissen auf:

Alkohol	12	Vol.
Aether	20	—
Terpentinöl	10	— *)

Reines Bleioxyd zersetzt es nicht. Durch ein sechstägiges Zusammensein erlitt das Gas keine Veränderung. Das Oxyd bräunte sich etwas auf seiner Oberfläche. Der schwammige Borax bewirkte eben so wenig eine Veränderung des Volumens, so dass ich mit Gewissheit behaupten kann, dass dieses Gas keine schweflige Säure enthält.

Um die genaue Zusammensetzung dieses eigenthümlichen Productes zu erkennen, musste ich nothwendig mehrere erfolglose Versuche anstellen. Ich wandte zuerst Zinn an, um den Schwefel zu absorbiren. Der Versuch wurde in einer gekrümmten Glocke über Quecksilber vorgenommen, wie bei der Analyse der Schwefelwasserstoffsäure; es war mir aber nachher zu meinem grossen Erstaunen unmöglich, durch dieses Mittel meinen Zweck zu erreichen. Das Zinn bemächtigte sich nicht des Schwefels. Mit dem Kalium, welches ich nachher anwandte, gelang es mir nicht besser, denn das Gas wurde durch dieses Metall völlig absorbirt, so dass das feste Product nur durch das Kalium in den festen Zustand versetztes Xanthingas war. Um zu verhüten, dass sich das Quecksilber mit dem Product vermengte, setzte ich ½ Vol. Stickstoff zu, welches nach dem Versuche zurückblieb. Das feste Product bestand aus mehr oder weniger schwefelhaltigem Schwefelkalium, aus Kali, Schwefelwasserstoff - Schwefelkalium und Kohle. Beim Auflösen in Wasser fällt die Kohle als schwarzes Pulver nieder und die

*) Ich werde nächstens von diesen verschiedenen Auflösungen und ihrer Wirkung auf die ätzenden Alkalien sprechen. Die Zeit gestattete mir nicht, auch diese Frage zu untersuchen.

gelbliche Flüssigkeit hält die anderen Producte zurück. Durch die Auflösung werden die Kupfersalze, die Bleisalze u. s. w. schwarz gefällt. Aus allen diesen Reactionen kann man schon jetzt schliessen, dass das Xanthingas Schwefel, Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff enthält, dass der Schwefel und Wasserstoff in einem Verhältnisse verbunden sind, welches nicht das des Schwefelwasserstoffes ist, und dass endlich der Kohlenstoff und der Sauerstoff sehr wahrscheinlich auch mit einander verbunden sind.

Die Analyse des Xanthingases wurde mit dem Quecksilbereudiometer vorgenommen. Eine grosse Anzahl von Versuchen bewies mir, dass das Verhältniss zwischen der oxydirten Kohlenstoffverbindung und der Schwefelwasserstoffverbindung nicht bei allen Operationen constant war und dass gewöhnlich die Kohlenstoffverbindung vorherrscht. Folgendes sind die Resultate der Analyse des Xanthingases in so reinem Zustande, als die mit Sorgfalt geleitete Destillation des xanthinsauren Bleioxyds, welches durch Borax und schwefelsaures Kupferoxyd gereinigt war, es mir geben konnte. Andere mit eben so viel Gas angestellte Versuche gaben ähnliche Resultate.

Xanthingas	46 Vol.
Sauerstoff	131 —
Absorption	32 —
hieraus der Wasserstoff	20 —

Von dem 145 Vol. betragenden Rückstande der elektrischen Verbrennung absorbirte das etwas befeuchtete Bleioxyd 40 Vol. und das Kali 42 Vol. Dieser eudiometrische Versuch erzeugt daher mit 46 Vol. Xanthingas:

20 Vol.	Wasserstoff,
40 —	schweflige Säure,
42 —	Kohlensäure,
24 —	Sauerstoff.

Gehen wir daher von der Annahme aus, dass die schweflige Säure die Hälfte ihres Volumens Schwefel enthält und dass es mit dem Schwefelwasserstoffgas sich eben so verhält, so bestehen 100 Vol. Xanthingas aus:

43,5 Wasserstoff,
43,5 Schwefel,

91,3 Kohlenstoff,
52,2 Sauerstoff.

Wenn ich jetzt die Bemerkung mache, dass sich in dem Xanthingase Spuren von Schwefelwasserstoff und ungefähr 1/10 freie Kohlensäure befinden, so glaube ich nicht von der Wahrheit abzuweichen, wenn ich annehme, dieses Gas bestehe in reinem Zustande in 100 Vol. aus:

40 Vol. Wasserstoff,
40 — Schwefel,
80 — Kohlenstoff,
40 — Sauerstoff.

Durch diese Zahlen werden 200 Vol. dargestellt. Es ist daher eine Verdichtung zu der Hälfte des Volumens der einfachen Bestandtheile erfolgt. Seine chemische Formel ist demnach CH+CO. Seine Dichtigkeit lässt sich theoretisch aus folgenden Zahlen ableiten:

2 Vol.	Wasserstoff	= 0,1374
2 —	Schwefeldampf	= 4,4800
4 —	Kohlenstoffdampf	= 1,6876
2 —	Sauerstoff	= 2,2052
10 Vol.		8,5102.

Diese 10 Vol. der gasförmigen einfachen Bestandtheile verdichten sich bei ihrer Verbindung um die Hälfte ihres Volumens. Das wirkliche Volumen ist daher nur noch 5 Vol. Um daher die Dichtigkeit eines Volumens zu finden, muss man setzen $\frac{8,5102}{5} = 1,702$, welches die Dichtigkeit von dem Volumen des Xanthingases ist. Die chemische Formel dieses Körpers ist daher $\frac{C_2O_2H_2S_2}{2} = 1,702$. Sie stellt eine neue Verbindung zwischen dem Kohlenoxyd und einem neuen, dem oxydirten Wasser von Thénard entsprechenden Schwefelwasserstoff dar. Ich hoffe, diese Verbindung so zerstören zu können, dass ich einerseits Kohlenoxyd, andererseits Doppeltschwefelwasserstoff erhalte, welcher bei der gewöhnlichen Temperatur auf die Metallsalze ohne Wirkung zu sein scheint.

Wir sind jetzt weit genug vorgerückt, um die Zersetzung des xanthinsauren Bleioxyds durch die Hitze erklären und die

action durch eine Formel darstellen zu können, weil wir die schiedenen sich bildenden Producte untersucht und kennen ernt haben. Wie bei dem xanthinsauren Kali erfolgt die action auf 6 At. xanthinsaures Bleioxyd. Wir haben daher:

$$6(C_4H_{10}O, CS_2, PbO, CS_2) = C_{36}H_{60}O_{12}S_{24}Pb_6$$

Reagirende Atome.

$$H_{12}S_2 + C_{16}H_{32}O_8S_2 + C_4H_{10}O_3 + C_4S_8 + C_2O_2, H_2S_2 + H_4S_2 + Pb_6S_6 + C_6 + S_2.$$

Erzeugte Atome.

Das heisst: 6 At. xanthinsaures Bleioxyd = $6(C_4H_{10}O, S_4PbO)$ erzeugen:

At. Mercaptan	= $C_4H_{12}S_2$	=	782,619
- Xanthurin	= $2(C_8H_{16}O_4S)$	=	2625,008
- Xanthil	= $C_4H_{10}O_3$	=	668,152
- Schwefelkohlenstoff	= $4(CS_2)$	=	1915,032
- Xanthingas	= C_2O_2, H_2S_2	=	767,676
- Schwefelwasserstoffsäure	= H_4S_2	=	427,280
- Schwefelblei	= $6(PbS)$	=	8943,960
- Kohle	= C_6	=	458,628
- Schwefel	= S_2	=	402,320.

Wir nahmen an, dass sich keine Kohlensäure bildet, dass sich nur bildet, wenn die Hitze nicht gehörig geleitet wird l wenn man eine zu grosse Masse Salz auf einmal behant. Denn alsdann reagiren die einfachen Bestandtheile, ehe in der von mir angegebenen Form entweichen, zum zwei- Male auf einander und erzeugen immer complicirtere Phänomene. Der freie Schwefel wird zum Theil durch die Flüskeiten mit fortgerissen und man findet, wie ich angegeben be, ihn leicht wieder. Ein anderer sehr kleiner Theil bleibt t der Kohle und dem Schwefelblei zurück. Da diess stattdet, wollen wir das Sulfür in 100 Theilen berechnen, um Zahlen mit den durch den directen Versuch erhaltenen verichen zu können. Wir finden daher:

Mercaptan	4,606	= 35,259 Flüssigkeit.
Xanthurin	15,421	
Xanthil	3,932	
Schwefelkohlenstoff	11,300	

Xanthingas	4,518	= 7,034 Gas.
Schwefelwasserstoff	2,516	
Schwefelblei	52,640	= 57,708 Rückstand.
Kohle	2,700	
Schwefel	2,368	

Wenden wir das von dem xanthinsauren Kali Gesagte hier wieder an, dass nämlich das Gas Dampf aufnimmt und dass Schwefel in die Flüssigkeiten übergeht, so haben wir einen deutlichen und bestimmten Ausdruck für das Phänomen, welches wir zu erklären suchten. Die Theorie stimmt daher mit dem Versuche überein. Ich will, damit die Sache sich besser beurtheilen lässt, die beiden Resultate neben einander stellen.

	Resultate des Versuches.	*Resultate der Theorie.*
Rückstand	57,34	57,708
Flüssigkeiten	33,94	35,259
Gas	8,72	7,034.

Schlüsse.

Aus den in dieser Abhandlung angegebenen Versuchen und Analysen geht hervor:

1) dass das xanthinsaure Kali und das xanthinsaure Bleioxyd sich verschieden verhalten, wenn man sie der Wirkung der Hitze aussetzt. Während das xanthinsaure Kali ein Gemenge von Kaliumpolysulphuret und Kohle giebt, lässt das xanthinsaure Bleioxyd einen Rückstand von Einfachschwefelkalium und Spuren von Kohle, ungefähr 2 p.C.;

2) dass das xanthinsaure Bleioxyd, welches aus Aether, Bleioxyd und Schwefelkohlenstoff besteht, in warmem Alkohol sich auflösen und darin krystallisiren kann;

3) dass die Zersetzung des xanthinsauren Bleioxyds durch Hitze bei 130° C. sich zeigt und einen schwarzen Rückstand von Schwefelblei so wie Flüssigkeiten erzeugt, welche aus Mercaptan, Xanthurin, Xanthil, Schwefelkohlenstoff und Gasen bestehen, die sich als Xanthuringas, Schwefelwasserstoffgas und Kohlensäure entwickeln. Auf 100 Gr. xanthinsaures Bleioxyd erhält man:

Schwefelblei	56	
Flüssigkeit	35	
Gas	8	= $2\frac{1}{2}$ Litre;

4) dass der flüssige Theil zwei neue Aether enthält, von
nen der eine sich, wie der gewöhnliche Aether, durch
kalien nicht verändern lässt und zur Formel $C_4H_{10}O_3$ hat,
d der andere sich beim Zusammentreffen mit Aetzkali in Al-
kol, Schwefel und Essigsäure zersetzt. Seine Formel ist =
$H_{10}O, C_4H_6O_3S$;

5) dass das Xanthuringas bei der eudiometrischen Analyse
ie sehr einfache Zusammensetzung zeigt, welche sich dar-
llen lässt durch:

2 Vol. Wasserstoff,
2 — Schwefel,
4 — Kohlenstoff,
2 — Sauerstoff,

5 Vol. verdichtet, und dass, wenn man dieses Gas durch
 Formel $H_2S_2C_2O_2$ darstellt, es eine Art von gasförmigem
lz darstellt, indem das Kohlenoxyd die Base und der neue
hwefelwasserstoff die Säure ist;

6) dass dieses Gas in sehr grosser Menge durch Aether,
kohol und ätherische Oele absorbirt werden kann;

7) dass die Zersetzung des xanthinsauren Kali's durch
tze bei 200° C. beginnt, und dass sich, wie bei dem xan-
nsauren Bleioxyd, ein fester Rückstand, Flüssigkeiten und
se bilden. Der Rückstand enthält Kaliumpolysulphuret und
5 p.C. Kohle. Die Flüssigkeiten enthalten Mercaptan, Xan-
l und zuweilen Spuren von Xanthurin. Die Gase enthalten
hlensäure, Schwefelwasserstoffsäure und Xanthuringas in sehr
rschiedenen Verhältnissen;

8) dass man die Entfernung dieser verschiedenen Gase be-
irkt 1) durch Metallauflösungen, welche den Schwefelwas-
rstoff zerstören, wodurch er verschwindet, 2) durch Aether,
elcher das neue Gas auflöst, 3) durch Schwefelsäure, welche
h des Aetherdampfes bemächtigt, 4) endlich durch Kali,
rch welches die Menge des Kohlenoxyds und der Kohlen-
ure aufgefunden wird.

Diess sind die Resultate meiner Untersuchungen über die
nthinsauren Salze. In der dritten Abhandlung will ich mich mit

dem xanthinsauren Kupferoxyd beschäftigen. Ausserdem werde ich die Wirkungen des Chlors und verschiedener anderer Gase auf das Xanthil und auf verschiedene andere, nicht weniger merkwürdige neue Producte kennen lehren. Hoffentlich wird diese Abhandlung neue und sehr interessante Thatsachen für die Theorie darbieten.

VI.

Untersuchungen über die durch salpetrige Säure (acide nitreux) und salpetrige Salpetersäure (acide hyponitrique) gebildeten Bleisalze.

Von

PÉLIGOT.

(Compt. rend. T. XI. p. 860.)

Proust hat zuerst beobachtet, dass sich das Blei in beträchtlicher Menge löst, wenn man es mit einer heissen Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd in Berührung bringt; das dadurch hervorgebrachte Salz setzt sich durch Abkühlung der Flüssigkeit in Gestalt von gelben glänzenden Schuppen ab.

Der Schluss, welchen Proust aus diesem Versuche zog, war, dass das Bleioxyd auf eine niedrigere Stufe als die des Oxyds gebracht wird; aber Berzelius that in einer 1812 veröffentlichten Arbeit dar, dass die Lösung des Bleies nicht in Folge einer Reduction des Bleioxyds vor sich gehe, sondern auf Kosten der im angewandten Salze enthaltenen Salpetersäure.

Chevreul kam in einer zu derselben Zeit mitgetheilten Arbeit zu denselben Folgerungen und beschrieb zwei verschiedene Salze, welche durch die von verschiedenen Mengen Blei auf salpetersaures Bleioxyd ausgeübte Einwirkung entstanden waren, und theilte dann in einem zweiten Berichte über diesen Gegenstand die Uebereinstimmung mit, welche in den Analysen obwaltet, und die Verschiedenheiten, welche man in den Eigenschaften der von ihm und Berzelius zugleich studirten Salze bemerkt.

Da ich durch eine Reihe von Untersuchungen, die ich über die obigen beiden Säuren unternommen habe, beiläufig dazu

kam, das Salz von Proust zu analysiren, so erhielt ich Resultate, deren Erklärung weit von der gewöhnlich angenommenen Erklärung der Natur dieses Körpers abweicht. In der That glaube ich zeigen zu können, dass ausserdem, dass drei scharf unterschiedene, durch die Einwirkung von Blei auf salpetersaures Bleioxyd gebildete Salze existiren, zwei derselben nicht, wie Berzelius und Chevreul meinen, salpetrige Säure, sondern salpetrige Salpetersäure enthalten; so wäre also die letztere Säure, die nach den Analysen von Dulong aus 2 Vol. Stickstoff und 4 Vol. Sauerstoff besteht, gegen alle angenommenen Meinungen, doch im Stande, wenn nicht sich direct mit den Basen zu verbinden, so doch wenigstens, wie die Salpetersäure, in der Verbindung mit denselben zu existiren.

Das Salz von Proust habe ich bereitet, indem ich 1 Aeq. salpetersaures Bleioxyd (2071) und 1 Aeq. Blei (1294) zusammenbrachte. Es ist bequem, 63 Th. Blei auf 100 Th. Salz zu nehmen. Wendet man, wie Berzelius angiebt, 78 Th. Blei an, so erhält man, wie es schon Chevreul bemerkt hatte, ein Gemenge des gelben mit dem orangefarbenen Salze, das sich später bildet; wendet man im Gegentheile weniger als 1 Aeq. Blei an, so erhält man ein Product, das mit zweifach-basisch-salpetersaurem Bleioxyd gemengt ist.

Die Reaction geht vor sich und bis zu Ende bei einer Temperatur unterhalb 60 oder 70 Grad, ohne dass eine Entwikkelung von Stickstoffoxyd stattfände; dieses Gas entbindet sich nur, wenn in der Hitze das gewonnene gelbe Salz zersetzt wird.

In dem Falle, wo letzteres mit dem orangefarbenen Salze gemengt ist, kann man übrigens diese beiden Salze trennen, indem man ihr Gemenge mit so viel warmem Wasser übergiesst, dass es zur Auflösung des Ganzen nicht hinreicht, und so die viel grössere Auflöslichkeit des gelben Salzes benutzt.

Die Analyse dieses Salzes bestand in der directen Bestimmung des Bleioxyds, Stickstoffes und Wassers, welche es enthält.

Die Resultate, welche ich gewann, kommen so gut als irgend möglich mit der nachstehenden Formel überein:

$$NO_4, 2PbO, HO.$$

Gleich gut stimmen sie mit der Bestimmung des Bleioxyds von Berzelius und Chevreul zusammen; aber Berzelius,

der den Stickstoff nicht bestimmt hat, nimmt hypothetisch an, indem er sich auf die nothwendige Gegenwart der salpetrigen Säure stützt, dass es 6,4 p.C. Wasser enthalten müsse; die Erfahrung giebt nur 3,2. So also giebt die sehr einfache Gleichung

$$NO_5, PbO + Pb + HO = NO_4, 2PbO, HO$$

Rechenschaft von der Entstehung des Salzes, die bis jetzt noch sehr dunkel war.

Das zweite Salz, welches sich bildet, ist von röthlicher Orangefarbe. Man erhält dasselbe, wenn man $2\frac{1}{2}$ Aeq. Blei in der siedenden Auflösung von 1 Aeq. salpetersaurem Bleioxyd löst; durch Abkühlung der Flüssigkeit gewinnt man ein Gemenge des gelben und orangefarbenen Salzes und nimmt das gelbe Salz mit siedendem Wasser fort, da das andere viel weniger löslich ist. Die Analysen dieses Salzes geben alle die Formel:

$$N_2O_8, 7PbO, 3HO.$$

Die Zusammensetzung dieses Salzes bestätigt sich durch die Synthese, denn wenn man zweifach-basisches salpetrigsalpetersaures Salz mit Bleioxyd kocht, so erhält man dieses orangefarbene Salz. — Das anhaltende Kochen einer Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd mit mehr als 2 oder 3 Aeq. Blei giebt endlich das von Chevreül bezeichnete rosenrothe Salz, dessen Zusammensetzung nach seinen, Berzelius's und meinen Analysen sich unter der Formel

$$NO_3, 4PbO, HO$$

darstellt.

Das Wasser, welches jede dieser Verbindungen enthält, wird nur bei einer Temperatur über 100° abgeschieden.

Nur mit dem rosenrothen Salze und der Kohlensäure kann man neutrales salpetrigsaures Bleioxyd darstellen; die gelbe Flüssigkeit, welche dasselbe enthält, abgedampft im luftleeren Raume, liefert lange gelbe, sehr veränderliche Prismen; dieses Salz ist sehr verschieden von dem, welches Berzelius beschrieben hat und welches er nothwendiger Weise mit salpetersaurem Bleioxyd gemengt erhalten hat, da er zu der Darstellung desselben das gelbe Salz von Proust anwandte.

Da die Vorgänge bei der directen Analyse, die Verschiedenheiten, welche zwischen den Resultaten der Rechnung und

denen der Erfahrung obwalten, alle auf die Vereinigung des Sauerstoffes mit Stickstoff zur Bildung von salpetriger Säure oder salpetriger Salpetersäure hinweisen, und da diese Sauerstoffbestimmung der Culminationspunct dieser Frage ist, so habe ich versucht, die Quantität dieses Elementes auf mehr directe Weise zu bestimmen, indem ich einerseits aus der noch unbekannten Eigenschaft jedes der drei genannten Salze, sich in concentrirter überschüssiger Essigsäure zu lösen, und andererseits aus der Einwirkung, welche Bleisuperoxyd auf die so aufgelösten Salze ausübt, Vortheil zog. Die letztgenannte Einwirkung besteht darin, Sauerstoff an die salpetrige Säure oder an die salpetrige Salpetersäure abzugeben, um sie in Salpetersäure umzuwandeln. Da die salpetrige Säure einmal mehr Bleisuperoxyd auflöst, als die salpetrige Salpetersäure, und dieses Oxyd ein sehr hohes Atomgewicht hat, so schien mir die Anwendung von Bleisuperoxyd im Stande, entscheidende Resultate über die Zusammensetzung dieser Salze zu liefern.

Die Resultate, welche ich erhalten habe, indem ich so diese Körper, nachdem ich sie gewogen, mit einander zusammenbrachte und die Quantität Bleisuperoxyd bestimmte, die von jeder in diesen Salzen enthaltenen Säure aufgelöst wurde, bestätigen auch vollständig die Formeln, die ich angenommen habe, um die Zusammensetzung eines jeden von ihnen darzustellen.

VII.

Künstliche Färbung der Cocons.

(Brief des Hrn. Bonafous.)

(*Comptes rendus T. XI. p. 123.*)

Das chinesische Verfahren, welches darin besteht, Reismehl auf die Maulbeerblätter zu streuen, die man den Seidenwürmern giebt, brachte mich auf den Gedanken, statt dieses nährenden Mehles eine Substanz anzuwenden, die im Stande wäre, in die seideführenden Gefässe dieser Insecten zu dringen. Ich überreiche der Academie 1) blaugrüne Cocons von Würmern, die im vierten Zeitraume (*age*) von Maulbeerblättern lebten, die mit Indigo überstreut waren;

2) leicht rosenroth gefärbte Cocons von Würmern, die in

derselben Zeit von Blättern lebten, die mit Krapp bestreut waren.

Ich wünsche, indem ich diese Mittheilung mache, dass dieser Umstand zugleich die Aufmerksamkeit der Physiologen und die der Seidenbauer auf sich ziehe.

VIII.

Umwandlung von Faserstoff in Eiweiss.

Hr. Letellier theilt eine Notiz mit in Betreff eines von Denis angegebenen Mittels, wodurch man die Blutfaser in eine Flüssigkeit umwandelt, welche mehrere der Haupteigenschaften des Albumins zeigt. „Wenn man meistens bei Wiederholung dieses Versuches erfolglos gearbeitet hat," sagt Hr. Letellier, „so liegt es daran, dass man nicht die zur Mischung erforderlichen Verhältnisse genommen oder dieselben einer zu hohen Temperatur ausgesetzt hat. Nimmt man 3 Gr. gut gewaschene und getrocknete Faser und weicht sie bei einer Temperatur von 20° in 10 Gr. Wasser und 0,4 Gr. kohlensaurem Natron, so erhält man nach einiger Zeit aus diesem Gemenge eine Flüssigkeit, die in der Hitze fest und durch Alkohol und Säuren weiss gefällt wird."

(Compt. rend. T. XI. p. 877.)

Literatur.

Viro illustrissimo C. A. C. H. libero Baroni de Kamptz etc. solemnia semisaecularia muneris sui publici etc. rite celebranda congratulatur academia caesarea Leopoldino-Carolina naturae curiosorum interprete E. F. de Glocker. Inest de graphite moravico et de phaenomenis quibusdam originem graphitae illustrantibus commentatio. Cum tabulis duabus. Vratislaviae, ex offic. typographica Barthiana. MDCCCXL. 4. 28 S.

IX.

Untersuchungen über das Refractionsvermögen der Flüssigkeiten.

Von

EDMUND BECQUEREL und AUGUST CAHOURS.

(*Comptes rendus T. XI. pag. 867.*)

Die Resultate, welche wir heute der Academie vorzulegen die Ehre haben, sind nur der Anfang einer sehr ausgedehnten Arbeit über die Bestimmung des lichtbrechenden und zerstreuenden Vermögens der Flüssigkeiten, die wir unternommen haben. Da die bis jetzt als Refractionsindices angegebenen Zahlen sich meistentheils nur auf Körper beziehen, deren Zusammensetzung noch nicht genau festgestellt ist, so glaubten wir, diese Frage aufnehmen und zum Ausgangspunct diejenigen sehr reinen Körper wählen zu müssen, über deren Zusammensetzung die Chemiker einig sind. Da wir uns eine grosse Anzahl von Flüssigkeiten verschafft haben, deren einige sehr entschiedene Reihen bilden, so geben wir heute die mittleren Refractionsindices dieser Flüssigkeiten, und diese Zahlen, die mit Genauigkeit bestimmt sind, werden uns vielleicht zu einigen Mittheilungen über ihre Beschaffenheit führen.

Brewster, der eine sehr grosse Anzahl von Bestimmungen der Refractionsindices geliefert hat (oftmals aber von unreinen Körpern), bediente sich eines sehr bequemen Verfahrens, welchem wir auch mit Abänderungen, wie wir sie sogleich angeben werden, gefolgt sind. Brewster's Verfahren besteht darin, dass man unter das Objectiv eines Mikroskops eine recht ebene Glasplatte legt, so dass sie die Linse berührt, und dass man dann zwischen die Linse und diese ebene Platte einen Tropfen der Flüssigkeit bringt, deren Refractionsindex man messen will. Es bildet sich dann am äussersten Puncte des Objectivs eine plan-concave Linse von Flüssigkeit, welche eine Veränderung in der Lage hervorruft, die man einem Körper geben muss, damit sich sein Bild stets an demselben Puncte zeige. Bezeichnet man dann mit n und n' die Refractionsindices zweier

Flüssigkeiten bei dem Durchgange aus der Luft in diese Körper, durch D, d und d' die Entfernungen, in welchen man einen Gegenstand anbringen muss, damit er im Mikroskope gesehen werde, wenn nach einander Luft und die beiden Flüssigkeiten einzeln sich zwischen der Linse und der Platte befinden, und welche Entfernungen man vom Objectiv ab rechnet, so findet man leicht diese Formel:

$$\frac{n-1}{n'-1} = \frac{\frac{1}{D} - \frac{1}{d}}{\frac{1}{D} - \frac{1}{d'}} \text{ oder } \frac{n-1}{n'-1} = \frac{1 - \frac{D}{d}}{1 - \frac{D}{d'}}.$$

Man kann also durch dieses Mittel zu den Refractionsindex einer Flüssigkeit mit Bezug auf eine andere erhalten. — Wir haben dieses Verfahren dahin abgeändert, dass wir statt der Entfernungen D, d, d' die Zahlen P, p, p' der Eintheilung eines auf den Objectträger befestigten Mikrometers suchten, die zwischen zwei feste Furchen eines im Focus des Ocularglases befestigten Mikrometers fallen. Diese Zahlen sind, wie leicht zu zeigen ist, den vorigen proportional, und man hat noch:

$$\frac{n-1}{n'-1} = \frac{1 - \frac{P}{p}}{1 - \frac{P}{p'}};$$

dabei haben sie den Vortheil, dass sie viel rascher und vielleicht mit mehr Genauigkeit beobachtet werden können.

Die Flüssigkeit, auf welche wir die Refractionsindices bezogen haben, ist das destillirte Wasser. Wir haben die Zahl $n = \frac{4}{3} = 1,3333$ als den mittlern Index dieses Körpers angenommen. Uebrigens kann man mit Hülfe des folgenden Verfahrens die Zahl direct bestimmen. Diess Verfahren besteht darin, dass man zwischen das Objectiv eines Mikroskops und den beobachteten Gegenstand einen flüssigen Schirm mit parallelen Oberflächen bringt. Dann muss man, wie leicht zu zeigen ist, den Gegenstand tiefer stellen, um ihn noch ferner im Mikroskop zu sehen, denn obgleich die Lichtstrahlen parallel heraustreten, wenn sie durch jenen Schirm gegangen sind, so zeigen sie doch eine Ablenkung von ihrer ursprünglichen Richtung; bezeichnet man nun mit e die Dicke des Schirmes und

mit d die Grösse, um welche man das Object aus seiner ersten Lage verrückt hat, so erhält man:

$$d = e\left(\frac{n-1}{n}\right),$$

wo n der Refractionsindex ist. Diese sehr einfache Formel kann eben so direct den Refractionsindex eines festen Körpers geben.

Bei der Anwendung dieses Verfahrens auf destillirtes Wasser fanden wir, dass, wenn e gleich 10 Mm. ist, man

$d = 2$ Mm.,502 erhält.

Man hat nun

$$\frac{n-1}{n} = 0{,}2502, \text{ woraus } n = 1{,}3336,$$

das heisst $n = \frac{4}{3}$, da der Unterschied von 0,003 hier unwesentlich ist.

Wir geben in der Fortsetzung dieses Berichtes die Zusammenstellung der verschiedenen Zahlen, die mit Hülfe des ersteren von uns mitgetheilten Verfahrens erhalten worden sind. Aus der Prüfung dieser Zusammenstellung geht hervor:

1) Dass Körper von gleicher Zusammensetzung, deren Dichtigkeit im flüssigen Zustande durch wenig verschiedene Zahlen angegeben wird, einen Brechungsindex haben, der zwischen sehr beschränkten Grenzen schwankt, während dagegen bei einer Verdichtung der Substanz derselbe zunimmt (Beispiel: das Terpentinöl und das Colophen).

2) Dass die flüssigen Kohlenwasserstoffe bei fast gleicher Dichtigkeit ein um so höheres Brechungsvermögen besitzen, je mehr darin der Kohlenstoff vorherrschend obwaltet; so besitzt zum Beispiel das Retinolen ($C_{64}\,H_{32}$) einen viel grösseren Refractionsindex als das Ceten ($C_{64}\,H_{64}$), welches viel weniger Kohlenstoff enthält und dessen Dichtigkeit im flüssigen Zustande wenig von ersterem abweicht.

3) Dass bei den aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Körpern der Brechungsindex und das Brechungsvermögen um so beträchtlicher sind, je weniger Sauerstoff die Substanz enthält — immer vorausgesetzt, dass die Dichtigkeit dieser Körper wenig verschieden sei; schwankt aber die Dichtigkeit zwischen sehr merklichen Abständen, so kann das Gegentheil stattfinden, was deutlich darthut, dass die Dichtigkeit des Körpers im flüssigen Zustande von grösstem Einflusse ist.

So hat der Kümmeläther, der weniger Procente Sauerstoff enthält als der Benzoëäther, einen kleineren Brechungsindex als der letztere, aber auch die Dichtigkeit des ersteren ist geringer als die des Wassers, während die Dichtigkeit des zweiten grösser ist. Wir könnten noch eine ähnliche Beobachtung in Betreff des Essig- und Oxaläthers machen.

4) Dass für die isomerischen Körper, wie das essigsaure Methylen und der Ameiseäther, die ausserdem in flüssigem Zustande eine fast gleiche Dichtigkeit besitzen, die Brechungsindices ebenfalls gleich sind.

5) Dass, nach Maassgabe wie Chlor, Brom und Jod sich in den Körpern einer Familie anhäufen, der Brechungsindex zunimmt, was vielleicht auf eine vermehrte Dichtigkeit des flüssigen Zustandes dieser Körper hinweist.

6) Endlich haben wir bemerkt, dass noch ein anderes Element da ist, dessen Dazwischenkunft eine sehr entschiedene Einwirkung auf den Brechungsindex äussern kann, nämlich die Zähigkeit der Substanz. Das ist zugleich das Ergebniss von Herrn Heinr. Deville's Beobachtungen über die Chlorovalerisin- und die Chlorovalerosinsäure. Wir haben untersucht, ob bei einem Gemenge von Flüssigkeiten, die chemisch auf einander nicht einwirken, das Brechungsvermögen gleich der Summe der Brechungsvermögen dieser beiden Flüssigkeiten sei, und nach den verschiedenen zu diesem Ende gemachten Experimenten schien uns dieses Gesetz entschieden wahr zu sein. Hier folgen einige der erhaltenen Resultate.

Gemenge von Alkohol und Elemiöl.

	Index oder n	n^2-1	Dichtigkeit bei 9° C.	
Alkohol	1,357	0,841	0,802	
Elemiöl	1,475	1,175	0,849	
Erstes Gem.	1,411	0,990 (beob.) 0,990 (ber.)	0,823 enthält	1,258 Vol. Alkohol 1 Vol. Elemiöl
Zweites Gem.	1,397	0,952 (beob.) 0,955 (ber.)	0,818 enthält	1,937 Vol. Alkohol 1 Vol. Elemiöl

Gemenge von Wacholderöl und chlorwasserstoffsaurem Terpentinöl.

	Index oder n.	n^2-1	Dichtigkeit bei 9° C.	
Wacholderöl	1,476	1,175	0,8635	
Chlw. Terpentinöl	1,486	1,214	1,019	
Gemenge	1,479	1,187 (beob.) 1,195 (ber.)	0,944 enthält	0,931 Vol. Wacholderöl 1 Vol. Chlw. Terpentinöl.

Wir haben die Ehre, der Academie diese kleine Anzahl von Beobachtungen vorzulegen, nur um einen Anfang zu machen; in einer bald nachfolgenden Arbeit wollen wir das Zerstreuungsvermögen der Flüssigkeiten untersuchen, die an der von uns mitgetheilten Tabelle Theil haben, wie auch anderer, deren Zusammensetzung gleich gut festgestellt ist. Ausserdem wollen wir die Abweichungen studiren, welche das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen der Flüssigkeiten im Augenblick der Verbindung zeigen, indem wir hauptsächlich uns vornehmen, die Resultate, welche wir durch verschiedene Verfahrungsweisen erhalten werden, zu vergleichen, um über ihren Werth zu entscheiden.

P (Luft) 20,8
p (Wass.) 34,33 } Angenommener Index d. Wassers $n = 1,3333$ od. $\frac{4}{3}$.

Tafel der mittleren Indices.

Namen der Stoffe.	Zahlen p′	Indices.	Namen der Stoffe.	Zahlen p′	Indices.
Terpentinöl	47,0	1,471	Citronenäther	44,0	1,446
Citronenöl	47,5	1,475	Pyrocitronenäther	44,0	1,446
Elemiöl	47,5	1,475	Camphersäure	45,5	1,459
Wacholderöl	47,5	1,475	Cuminäther	51,5	1,504
Tereben	48,0	1,479	Benzoëäther	52,5	1,511
Terebilen	48,0	1,479	Essigsaur. Methylen	36,33	1,316
Cubebenöl	49,5	1,490	Ameisenäther	36,33	1,361
Colophen	53.5	1,517	Benzoylwasserstoff	58,5	1,545
Colophilen	53,5	1,517	Salicylwasserstoff	65,0	1,570
Eupion	40,33	1,409	Absoluter Alkohol	36,33	1,361
Ceten	45,0	1,436	Krystallis. Essigs.	37,5	1,376
Benzen	51,5	1,504	Terpentinöl	47,0	1,471
Cinnamen	56,0	1,531	Chlorwasserstoffs.		
Retinolen	65,5	1,577	flüssig	49,0	1,488
Cymen	48,75	1,485	Bromwasserstoffs.	52,5	1,510
Naphta	40,33	1,409	Monochloroterebeu	55,33	1,531
Retinylen	53,5	1,517	Chlorür	57,5	1,540
Retinaphten	51,0	1,500	Baldriansäure	39,8	1,406
Naphtole	45,3	1,467	Chlorovalerisins.	50,5	1,497
Kohlenwasserstoff			Chlorovalerosins.	52,5	1,510
d. Aethalsäure	44,5	1,450	Benzen	51,5	1,504
Aether	36,0	1,357	Nitrobenzid	60,33	1,554
Bromwasserstoff-			Chlorkohlenwasser-		
äther	41,0	1,417	stoff	44,0	1,446
Jodwasserstoffäther	52,75	1,512	Bromkohlenwasser-		
Ameisenäther	36,33	1,361	stoff	56,5	1,534
Essigäther	37,0	1,370	Aceton	37,5	1,376
Oxaläther	39,75	1,406	Essigsaures Amilen	39,75	1,406
Oenanthäther	42,0	1,427	Nelkenöl	51,5	1,504

X.

Ueber die Bestimmung des Refractionsindex einiger zur organischen Chemie gehöriger Körper.

Von

H. DEVILLE.

(Comptes rendus T. XI. pag 865.)

Der Apparat, dessen ich mich bediente, ist das Goniometer von Babinet. Mit Hülfe einiger besonderer Vorsichtungen ist dieses Instrument sehr passend, selbst ganz schwache Unterschiede (z. B. bis in die Zehntausendtheile) zu enthüllen, wie sie nur die Indices von Körpern, die vom Gesichtspuncte dieser physikalischen Eigenschaft einander sehr nahe stehen, darbieten können. Auch habe ich mit sehr grosser Genauigkeit die Indices des Alkohol bestimmen können, wenn er mit verschiedenen Proportionen Wasser gemengt ist, und etwa zwanzig Beobachtungen über Alkohole, deren Gehalt in regelmässiger Weise abnimmt, gestatteten mir festzusetzen, dass es ein Maximum für den Alkohol giebt bei einem Atom Wasser, d. h. wenn er beinahe $^{20}/_{100}$ dieses Körpers enthält; geht man dann von hier aus, so nimmt der Index ab, bis er für den Alkohol, der $^{90}/_{100}$ Wasser enthält, gleich dem Index des Wassers ist, geht folglich durch einen Punct, wo sein Werth gleich dem für den absoluten Alkohol ist. Der entsprechende Gehalt wäre dann der, der dem Alkohol von Rudberg zukommt, d. h. bei dem Maximum der Contraction. Das Refractionsvermögen bietet, wie man denken kann, kein Maximum dar, weil die Dichtigkeit viel schneller wächst als der Index.

Die Essigsäure hat mir gleichfalls ein Maximum für den Refractionsindex, das mit ihrer grössten Dichtigkeit übereinkommt, und ein Minimum für das Refractionsvermögen geliefert, welches ganz nahe bei dem Maximum der Dichtigkeit liegt, was darauf hinweist, dass dieselbe viel langsamer abnimmt als der Index. Die untereinander isomerischen Körper, welche ich un-

versucht habe, gaben mir denselben Refractionsindex, doch muss ich hinzufügen, dass sie nothwendiger Weise beinahe denselben Grad der Dichtigkeit und Zähigkeit zeigen müssen, damit ihnen jene physikalische Eigenschaft gemein sei. Die meisten flüchtigen Oele von der Zusammensetzung $C_5 H_8$, isomerisch mit dem Terpentinöl, die alle beinahe gleich schwer und gleich flüssig sind, befinden sich in diesem Falle. Das essigsaure Methylen und der Ameisenäther haben gleichfalls nach ihrer Reinigung denselben Refractionsindex *).

Die Zähigkeit hat das Bestreben, in den isomerischen Flüssigkeiten die Zahl des Index auf eine viel beträchtlichere Weise zu vergrössern. So haben mir zwei isomerische Körper von gleicher Dichtigkeit und entsprechenden chemischen Eigenschaften in Folge ihrer ungleichen Zähigkeit bei der Prüfung ihrer optischen Eigenschaften sehr grosse Unterschiede gegeben. Die Chlorovalerosinsäure, ein neuerlich von Dumas und Stass entdeckter Körper, gab mir Gelegenheit, einen sehr lehrreichen Versuch in dieser Betracht anzustellen. Diese Säure ist bei der gewöhnlichen Temperatur von 15° zähe, und zwar so, dass es schwer ist, sie in der Flasche fliessen zu machen. Aber bei einer Temperatur, die kaum 30° übersteigt, wird sie so flüssig wie Wasser. Ich konnte sie bei dem Uebergange aus dem flüssigen in den zähen Zustand beobachten, und die Verrückung des Spectrums oder die Vergrösserung des Refractionsminimum schien mir zu beträchtlich, als dass sie blos dem Dichtigkeitswechsel zuzuschreiben wäre, den ein Körper darbietet, der sich unter dem Einfluss der Kälte zusammenzieht. Man sieht, wie nützlich es für Beobachtungen dieser Art ist, die Temperatur anzugeben, bei welcher man arbeitet. Im Sommer wird der Index der Chlorovalerosinsäure ganz verschieden von demjenigen sein, den ich bei 15° gefunden habe.

*) Hierbei will ich bemerken, dass ich die beiden von mir beobachteten Aetherarten den Herren Becquerel und Cahours anvertraut und dass diese mit einem von dem meinigen verschiedenen und auf ein anderes Princip begründeten Apparat diese Gleichheit bestätigt haben; aber diese Körper ändern sich sehr schnell. Uebrigens haben diese Herren auch noch dieselben Indices für einige Stoffe erhalten, von denen dieselben Proben durch mich untersucht waren.

Folgendes sind die Hauptresultate, zu denen ich gelan
bin. Jeder Versuch ist wenigstens zweimal wiederholt u
einige viermal, auch ist die Ziffer nicht eher festgestellt, a
wenn die Versuche mit einander übereinstimmten.

Wasser . . . . von	0,3336 bis 0,33
Absoluter Alkohol	1,3623
— — mit $^{10}/_{100}$ Wasser . .	1,3653
— — mit $^{20}/_{100}$ — . .	1,3662
— — mit $^{30}/_{100}$ — . .	1,3651
— — mit $^{40}/_{100}$ — . .	1,3633
— — mit $^{45}/_{100}$ — . .	1,3629
— — mit $^{50}/_{100}$ — . .	1,3621
— — mit $^{60}/_{100}$ — . .	1,3592
— — mit $^{70}/_{100}$ — . .	1,3544
— — mit $^{80}/_{100}$ — . .	1,3471
— — mit $^{90}/_{100}$ — . .	1,3407
Alkohol mit einigen Spuren von Wasser .	1,5639
— mit $^{2}/_{100}$ Wasser	1,3641
Käuflicher Alkohol mit beinahe $^{20}/_{100}$ Wasser	1,3660
Krystallisirbare Essigsäure	1,3757
Essigsäure bei der grössten Dichtigkeit . .	1,3781
— bei einer Dichtigkeit von 1,0728	1,3712
— — — — — 1,0630	1,3701
Terpentinöl	1,472
Flüssiger Campher aus Terpentin . . .	1,4848
Chlorür des Terpentinöles	1,5448
Tereben	1,474
Chlorotereben	1,5294
Monochlorotereben	1,5186
Terebilen	1,4735
Colophen	1,5212
Colophilen	1,5175
Citronenöl	1,472
Elemiöl	1,4718
Reines Copaivaöl	1,471
Altes Copaivaöl	1,504
Chlorovalerosinsäure	1,4814
Chlorovalerisinsäure	1,4722
Valeriansäure	1,496

ailen	1,5214
aphten	1,4975
ürznelkenöl	1,502
enwasserstoff der Aethalsäure	1,4508
er Aether	1,3562
holderöl	1,474
genöl	1,474
eranzenöl	1,476
amottöl	1,468
knes Münzöl	1,4663
htes Münzöl	1,465
s Citronenöl	1,4808
gsaures Methylen	1,3631
isenäther	1,3632
olen von Boussingault	1,4855
es Terpentinöl bei einer Temperatur n fast 40°, wo es sehr flüssig ist	1,4898
es und kaltes Terpentinöl	1,4938

XI.

iige Versuche über das Leidenfrost'sche Phänomen.

Von

R. F. MARCHAND.

(getragen in der Gesellschaft der naturforschenden Freunde zu Berlin, 19. Januar 1841.)

Vor einem Jahr theilte ich eine Notiz mit über die Bil-g der Lampensäure bei dem Leidenfrost'schen Versuche, n man denselben mit Alkohol oder Aether anstellt (Journ. XIX. S. 57). Seitdem hat Herr Boutigny einige Ver-ie angestellt, welche recht interessant sind und welche n einer Abhandlung unter dem Titel „*Phänomene der Calesion*" *Compt. rend. T. X. p. 397. T. XI. 362.* beschrie-hat. Herr Boutigny fand unter andern, dass schon in m heissen Schälchen von Blei, dessen Schmelzpunct bei °C. liegt, die Erzeugung des Leidenfrost'schen Tropfens,

welche er *Calefaction* nennt, zu Stande kommt. Er fand ferner meine Beobachtung bestätigt, ohne von derselben, wie es scheint, Kenntniss gehabt zu haben, dass auch Alkohol und Aether sich zu diesem Versuche eignen, und zwar dass sie dabei in eine stechend riechende Flüssigkeit verwandelt werden. Herr Boutigny hielt diese anfangs für Ameisensäure, sodann für Aldehyd; sie ist aber in der That die sogenannte *Lampensäure.* Auch Terpentinöl, Citronenöl, alkalische und Salzlösungen, Säuren u. s. w. wandte Herr Boutigny an, welche zum Theil schon früher von Fischer untersucht worden waren. Auch Pouillet hat die Auflösungen mancher Substanzen in dieser Beziehung untersucht, und gefunden, dass die wässrigen Lösungen von Baryt, Strontian, Kali, Natron, indem sie verdampfen, den Rückstand in dem entgegengesetzten Zustande der Elektricität zurücklassen, als den, welchen der entweichende Dampf besitzt.

Ein sehr merkwürdiger Versuch des Herrn Boutigny ist der, welchen er mit der tropfbar flüssigen schwefligen Säure angestellt hat. Diese so äusserst flüchtige Substanz wird, in eine fast rothglühende Platinschale getropft, sogleich in stark rotirende Bewegung versetzt, rundet sich sodann ab, steht still und scheint nun *selbst zu krystallisiren.* Schüttet man sich das Kügelchen in die Hand, so empfindet man ein lebhaftes Gefühl von Kälte. Dabei hat sich nicht die schweflige Säure höher oxydirt, und Herr Boutigny glaubt in der That, dieselbe erkälte sich durch die Verdampfung so stark, dass sie erstarre.

Herr Boutigny bemerkte indessen zugleich, dass, wenn man das Kügelchen aus der Schale in eine Glasröhre werfe, man nach der Verdampfung der Säure einen kleinen Anflug von Feuchtigkeit in derselben wahrnehmen könne, und dass [illegible] (?) Tropfen vielleicht ein Hydrat der schwefligen Säure gewesen ist.

Herr Boutigny hat angekündigt, es werde eine neue, vollständige und befriedigende Theorie dieser Erscheinungen geben, ohne Zweifel durch noch mehrere Versuche unterstützt.

Ich habe in neuerer Zeit gleichfalls einige Versuche hierüber angestellt, welche nicht uninteressant sind, und von denen ich hier einige mittheilen will, da sie vielleicht die Aufmerksamkeit der Physiker auf sich ziehen möchten. [illegible]

Metalles keineswegs allein die Bedingung ist, unter welcher der Versuch zu Stande kommt. Es scheint vorzüglich noch das Wärmeleitungsvermögen der Substanz in Betracht zu kommen; ist der Körper, auf welchem man den Tropfen erzeugen will, ein sehr schlechter Wärmeleiter, so gelingt der Versuch schwieriger, ein je besserer er ist, desto leichter. So ist es namentlich mit Schwierigkeit verbunden, den Tropfen auf Glas zu erzeugen. Herr Emsmann hat dazu ein einfaches Verfahren beschrieben, welches die Erscheinung leicht zeigt. (*Pogg. Ann. LI. S. 444.*) Die Hauptschwierigkeit ist, dass das Glas gewöhnlich dabei zerspringt, wenn der kalte Tropfen darauf fällt; diess geschieht nicht, wenn man den Tropfen vorher erwärmt. Herr Emsmann führt dabei an, dass ich die Möglichkeit der Erscheinung auf Glas geläugnet hätte, und citirt dafür das Pharmaceutische Centralblatt, welches den Auszug aus der oben angeführten Notiz enthält. In derselben heisst es jedoch an der fraglichen Stelle: „Um zu sehen, ob das Platin besonders geeignet sein möchte, diese Erscheinung (Bildung der Lampensäure) hervorzurufen, habe ich auch *gläserne, porcellanene*, blanke kupferne und eiserne Schalen angewendet, und zwar mit demselben Erfolge.“ Ich hatte mich überzeugt, dass gläserne Schalen diese Erscheinungen hervorbringen können, und zwar war mir dabei keineswegs unbekannt, dass Fischer dasselbe schon vor langer Zeit gesehen hatte. (*Pogg. Ann. XXI. S. 163.*) Vermuthlich rührt Herrn Emsmann's Irrthum in dieser Beziehung von einer darauf folgenden Stelle her, wo es heisst, dass *Glaspulver oder Sand*, auf den Boden der Schale geschüttet, die Bildung des Tropfens hinderten. Auch das Pharmaceutische Centralblatt, welches Herr Emsmann citirt, hat beide hierauf bezüglichen Stellen wörtlich abgedruckt.

Wendet man nicht die Vorsicht des Herrn Emsmann an, das Wasser vorher zu erwärmen, so zerspringt das Glas gewöhnlich in unzähligen kleinen Sprüngen rosettenförmig, wobei man die kleinen abspritzenden Wassertröpfchen auf dem Glase umher hüpfen sieht. Man kann ein dünnes Uhrglas auf diese Weise leicht vollständig mit solchen Rosetten übersäen, ohne dass es auseinander fällt. Je heisser das Glas ist, desto weniger heiss braucht das Wasser zu sein, und ist das Glas endlich vollständig weissglühend, so kann das Wasser eiskalt sein.

Da das Glas bei dieser Temperatur schmilzt, so muss man den Versuch umgekehrt anstellen, nämlich nicht das Wasser auf das Glas nehmen, sondern das Glas in das Wasser fallen lassen, ein Versuch, den man im Grossen auf jeder Glashütte sehen kann. Im Kleinen kann man ihn leicht vor dem Knallgasgebläse anstellen, wenn man Glasstäbe in der Flamme schmilzt und das abtropfende Glas in ein nahe untergestelltes Gefäss mit Wasser fallen lässt. Anfangs vermuthete ich, die Differenz zwischen der Temperatur des Glases und des Wassers müsste eine bestimmte sein, fand aber sehr bald, dass dies keinesweges der Fall sei, sondern die des Glases unverhältnissmässig niedrig sein könne, wenn die des Wassers sehr hoch ist. Auch hierzu wählt man besser das umgekehrte Verfahren. Wenn man eine Glasröhre, am besten in der Form eines Reagenzglases, über der Lampe mit doppeltem Luftzuge so stark erwärmt, wie es in dieser Flamme möglich ist, und man taucht es schnell in kaltes Wasser, so zerspringt das Glas jedes Mal. Hat man das Glas bis zur hellen Rothglühhitze erwärmt, wo es schon ziemlich weich ist, so kann man es in Wasser von 50—60° tauchen, ohne dass es springt. Je höher die Temperatur des Wassers ist, desto weniger hoch braucht die des Glases zu sein. Kocht das Wasser, so bedarf das Glas *nicht einmal mehr* der Dunkelrothglühhitze. Taucht man das Glas dunkelrothglühend in siedendes Wasser, so hört man kein Zischen und es ist als ob man einen kalten Körper hinein tauchte. Unter dem Wasser sieht man das Glas fortglühen, die Temperatur des Glases fällt nach und nach, das Glühen hört auf, und erst eine geraume Zeit nachher zerspringt das Glas unter heftigem Zischen *). Man sieht, es ist dies gleichfalls nichts als der Leidenfrost'sche Versuch, nur in umgekehrter Weise angestellt.

Wendet man Metalle dazu an, so findet die Erscheinung in einer noch hübscheren Art statt, welche sie zu einem Vorlesungsversuche ganz passend macht. Am besten wählt man

*) Um das Rothglühen des Glases besser beobachten zu können, thut man wohl, das Innere desselben mit Kohle zu überziehen, etwa indem man etwas pikrinsalpetersaures Kali darin verpuffen lässt, oder dergl. m.

zu Platintiegel oder -Schalen; mit Blechen gelingt der Versuch [w]eit schwerer. Erhitzt man den Tiegel bis zum Weissglühen, [so] kann man ihn auf kaltes Wasser (0° C.) werfen. Er schwimmt [oh]ne Zischen darauf umher, kühlt sich jedoch schnell ab und [be]ginnt nun mit einer kleinen Detonation das Wasser zischend [sc]hnell zu verdampfen. Wird das Wasser erwärmt, so darf [de]r Tiegel kälter sein, so dass bei Wasser von

55° C.	die Temperatur des Tiegels	450° C.
65° C.	— — —	370° C.
70° C.	— — —	300° C.
75° C.	— — —	280° C.
85° C.	— — —	260° C.
100° C.	— — —	230° C.

[un]gefähr sein muss. Diese Zahlen können nicht Anspruch auf [vo]llkommene Genauigkeit machen, sie sind aber hinreichend, [u]m die bedeutenden Differenzen zu zeigen, welche die verschie[de]ne Temperatur des Wassers gestattet.

Um die Temperatur des Platins genau messen zu können, [be]i welcher der Versuch zu Stande kommt, liess ich mir eine [h]ohle Platinkugel von ungefähr einem halben Zoll Durchmesser [m]achen und an diese eine dünne, etwa 10 Zoll lange Platin[rö]hre mit Gold anlöthen. Das innere Volumen der Kugel wurde [ge]nau mit Wasser ausgemessen, indem sie leer und mit Was[se]r gefüllt gewogen wurde (Quecksilber konnte wegen der [G]oldlöthung nicht angewandt werden, und es würde mit grossen [S]chwierigkeiten verbunden sein, diese zu umgehen). Nun wurde [di]e Platinkugel, gegen welche der Inhalt der Röhre sehr un[be]deutend war, bis zur Glühhitze erwärmt und in das Was[se]r von verschiedener Temperatur getaucht. So wie es zischte, [w]urde die Röhre mit dem Finger fest verschlossen und unter [W]asser geöffnet. Dieses drang hinein, bis die Kugel völlig [ab]gekühlt war; sie wurde jetzt wieder gewogen und aus der [M]enge des eingedrungenen Wassers oder der durch die Hitze [au]sgetriebenen Luftmenge nach dem Rudberg'schen Coeffi[ci]enten 0,00365 die Temperatur berechnet, welche das Metall [ha]tte, in dem Augenblick, als der Versuch zu Ende ging. Ich [h]alte diese Methode für sehr genau, und die Uebereinstimmung der [gef]undenen Resultate spricht sich gleichfalls dafür aus.

Als Controleversuch wurden verschiedene Temperaturen

eines Bades durch diese Kugel bestimmt. 100° fand ich zu 101°; 150° zu 152°; 200° zu 204° und 300° zu 305°; diese Genauigkeit ist in jedem Falle hinreichend, um sich eine ziemlich richtige Vorstellung von der zu bestimmenden Temperatur zu machen.

Die Temperaturbestimmungen beziehen sich hier natürlich auf den Moment, wo der Versuch aufhört und nicht mehr zu Stande kommen würde. Ich habe die Versuche öfters wiederholt. Bei kochendem Wasser war die Temperatur des zischenden Platins:

			1.	2.	3.	4.
Wasser	100°	Platin	120°	125°	123°	130°
Wasser	75°	Platin	140°	138°	137°	137°
Wasser	70°	Platin	135°	134°	135°	
Wasser	50°	Platin	166°	167°		
Wasser	40°	Platin	178°	179°		
Wasser	35°	Platin	192°	193°		
Wasser	30°	Platin	210°			
Wasser	20°	Platin	219°	225°		
Wasser	14°	Platin	238°	240°		
Wasser	0°	Platin	400°.			

Bei 70° tritt es sehr gewöhnlich ein, dass die kleine Explosion ziemlich stark wird, und dann ist die Abkühlung der Kugel gewöhnlich sehr stark. So fand ich dabei zweimal die Temperatur nur zu 109° und 110°.

Bei Glas muss die Temperatur viel höher sein. Sie ist hierbei schwieriger zu messen, und namentlich, weil dasselbe beim Versuche jedes Mal zersprengt wird, in dem Augenblick, wo das Wasser es zischend benetzt. Ich änderte daher das kleine Instrument dahin ab, dass ich die Glaskugel mit einer zweiten umgeben liess, welche sehr heiss zugeblasen war, daher ohne Gefahr des Zerspringens erhitzt werden konnte. Die Kugeln wurden bis zum Glühen erhitzt und nun in das Wasser getaucht; sobald die äussere Kugel sprang, wurde die Röhre geschlossen, die Kugel herausgezogen, nun die Röhre unter Quecksilber geöffnet und die Temperaturbestimmung auf eine ähnliche Weise vorgenommen wie oben. Dabei erhielt ich für siedendes Wasser und einige andere Temperaturen folgende Zahlen:

Wasser 100° Glas 160°
Wasser 50° Glas 250°
Wasser 30° Glas 360°
Wasser 0° Glas ungefähr 700° — 800°.

Auch diesen Zahlen kann ich keine vollständige Genauigkeit zuschreiben, indessen geben sie ein ziemlich richtiges Bild von der Verschiedenheit, welche bei Platin und Glas herrscht.

Ich hätte gern den Versuchen eine grössere Ausdehnung gegeben, indessen da ein jeder Versuch, namentlich bei dem Platin durch das sorgfältige Austrocknen der Kugel jedesmal über eine halbe Stunde Zeit erforderte und dennoch nicht absolute Genauigkeit darbot, so beschränke ich mich auf die Mittheilung dieser Notiz. Sie wird vielleicht Personen, welche sich gleichfalls mit diesem Gegenstand beschäftigen, willkommen sein, und ich habe meinen Zweck völlig erreicht, wenn ich die Aufmerksamkeit der Physiker auf diese Modification der Versuche gelenkt habe.

Bei den vielfachen Versuchen, die ich noch bei dieser Gelegenheit angestellt habe, bin ich zu der Ueberzeugung gelangt, dass es nur eine Dampfschicht ist, welche sich um das heisse Metall herum bildet und welche die Flüssigkeit fortwährend zurückdrängt. Es muss sich in der That ein Zwischenraum zwischen Gefäss und Wasser befinden, was auch, wie ich denke, durch die Bildung der Lampensäure bestätigt wird. Ich habe unterlassen, diese Ansicht ferner noch experimentell festzustellen, da sich eine andere Person gleichfalls mit der Erklärung dieses Phänomens beschäftigt.

XII.

Ein paar neue Experimente der Galvano-Plastik.

Von

MAXIMILIAN, Herzog von Leuchtenberg.

(*Bullet. scient. d. St. Petersb.*)

No. 1.

Schon eine geraume Zeit des verflossenen Winters mit einer Reihe galvano-plastischer Versuche beschäftigt, die mich

zunächst praktisch und nachahmungsweise mit dem vertraut machten, was mir Prof. Jacobi mitgetheilt hatte, erfuhr ich durch Prof. v. Kobell, dass es ihm gelungen sei, über ein gemaltes Bild oder eine Zeichnung in Tuschmanier eine Kupferplatte zu bilden, welche dann zum Abdrucke sich eignete. — Da mir v. Kobell's Versuche in sofern interessant schienen, als sie beweisen, dass auch nicht leitende Linearflächen sich mit Kupfer überziehen, wenn sie von gut leitenden unterbrochen und umgeben sind, so beschäftigten sie mich längere Zeit, und ich theile hier das Wesentliche mit. Das Gemälde wird auf einer blanken Platte von Silber oder Kupfer angefertigt. — Das Malen geschieht in *einer* Farbe, mit dem von den Porcellanmalern gebrauchten, durch Verdunsten von Terpentinöl als Rückstand bleibenden dickflüssigen Oele. Als Farbe kann ein sogenanntes Eisenroth gebraucht werden. Eine gut angehende und schnell trocknende Farbe erhält man auch mittelst einer Auflösung von *Damaraharz in Terpentinöl*, wozu ich abwechselnd bei den einen Versuchen *Eisenroth*, bei anderen *Mineralschwarz* gemischt hatte.

Schon der erste Versuch lehrte, dass der Abdruck um so besser gelinge, je mehr das Gemälde oder die Zeichnung in Kupferstechermanier angefertigt ward, und dass seine feinsten Nüancen sich vollkommen wiedergaben, während dickere und in die Breite gehende Tinten sich vom Kupferstiche entfernen und Aehnlichkeit mit Holzschnitten annehmen. Bei der geringen Anzahl der vorliegenden Experimente lässt sich noch nicht absehen, wie weit sich diese Procedur vervollkommnen lasse; jedenfalls ist sie mehr als blosse Radirung des Kupferstichs, welche bei gleichmässiger Breite und Tiefe aller Radirlinien keine Nüancen, nicht Licht, nicht Schatten darbietet; ja, diese Procedur, Deutlichkeit, Nüancirung, Schatten und Licht mit dem Kupferstiche gemein habend, besitzt noch das Eigenthümliche, dass die Linien weicher werden, und den Vorzug, dass die Zeichnung, ganz in der Macht des Malers stehend, auf kürzestem und billigstem Wege eine treue Vervielfältigung der Exemplare zulässt. Damit die fette Zeichnung mit Kupfer überwachse, ist es nicht nöthig, weder die feineren noch die gröberen Tinten mit irgend einem leitenden Staube, als etwa Graphit u. dgl., zu überziehen, da bei dem krystallinischen Kupferniederschlag

schlag die Aggregation der Individuen in Blechen gern erfolgt, indem ihre tesseralen Gestalten sich in dünnen Tafeln zu solchen zusammensetzen. Der von v. Kobell hierbei benutzte Apparat besteht in einer Kupferplatte, an welche ein anderthalb Zoll breites Blech zur Leitung unter einem rechten Winkel angenietet ist. Dieses Blech wird, den obersten Theil ausgenommen, mit Wachs isolirt. Die Platte ist so gross, dass sie die bemalte, welche darauf gelegt wird, rings herum um einen halben Zoll ungefähr in der Fläche überragt. Unter der Platte wird ein auf Füssen oder Hölzchen von $\frac{1}{4}$ Zoll Dicke ruhender, mit Pergament überspannter Rahmen oder ein Tambourin gestellt, in welches eine amalgamirte Zinkplatte gelegt wird, die man vom Pergament durch ein paar untergelegte Glasstäbchen getrennt hält. Um die Verbindung herzustellen, dient eine mit einem Kupferstreifen von $1\frac{1}{2}$ Zoll Breite verbundene Kupferplatte, welche etwas kleiner ist als die Zinkplatte und auf diese gelegt wird. Der Streifen ist durch Schraubenklammern mit dem Unterlagsbleche verbunden. Dieser Apparat kommt nun in ein Gefäss von Glas oder Porcellan mit ebenem Boden und 2—3 Zoll hohen Wänden. Das Glasgefäss füllt man bis zum Eintauchen des Rahmens mit einer concentrirten Auflösung von Kupfervitriol und giesst einige Linien hoch verdünnte Schwefelsäure auf die Zinkplatte. Rings um die Kupferplatte sind Krystalle von Kupfervitriol zu legen. So mancher bei dieser Procedur zu beobachtender Rücksichten und Handgriffe erwähne ich nicht, in sofern sie dieselben sind, die auch anderweitige galvano-plastische Versuche erfordern. Ehe das Präcipitat zum Abdrucke gebraucht wird, wäscht man die anhängende Farbe mit irgend einem Aether weg.

No 2.

Gleichzeitig beschäftigte mich das Experiment, von einer gravirten Kupferplatte identische Copien nicht mittelst intermediärer Stearinabdrücke zu gewinnen, sondern dadurch, dass ich in oben beschriebenem Apparate auf die Originalplatte Kupfer präcipitirte, das Präcipitat nach mehreren Tagen abnahm und auf dieses Präcipitat von Neuem präcipitirte, wodurch die gewünschte Copie gelang. Die Trennung der Originalplatte vom Präcipitat war nicht schwierig, nachdem ich jedesmal vor dem

Versuche auf der Originalplatte Stearin zerlassen und wieder mit einem Lappen abgewischt hatte. Eben so bot die Trennung der zwei Präcipitate selbst, ohne alle Stearinvermittelung, keine Schwierigkeit dar. Der praktische Nutzen dieser Procedur ist evident. Bei der Identität des Präcipitates mit der Originalplatte giebt sich ersteres eben so zu Abdrücken her wie letztere; es können somit die Abdrücke nach Belieben vervielfältigt werden, ohne fürchten zu müssen, dass die Originalplatte darunter leide. Somit fällt auch die häufigste Bedingung des Stahlstiches weg.

No. 3.

Obgleich die Treue dieser Copien völlig bis zur Identität geht, so nehme ich mir doch vor, demnächst zu diesem Zwecke folgenden Weg zu verfolgen, der vielleicht auch anderweitig benutzt werden könnte. Statt die gravirte Originalplatte, wie zum Drucke, mit Druckerschwärze zu bestreichen, werde ich sie mit der eben angegebenen Composition (Dammaraharz, Eisenroth und Terpentinöl) beschmieren, damit den Abdruck auf feinstes Papier machen und den noch nassen Abdruck auf eine Silber- oder Kupferplatte so legen, dass die Farbe am Metall anklebt, worauf das Papier später, nachdem die Farbe gut getrocknet, mit Wasser abgewaschen, das zurückbleibende Gemälde aber wie in No. 1. behandelt wird.

No. 4.

Endlich beschäftigte mich das Experiment, Kupfer in hohlen Formen und nicht auf Flächen zu präcipitiren, und ich erzähle zu diesem Zwecke meinen letzten Versuch. Ein massiver Conus aus Stearin ward mit Graphit gut überstrichen, über ihn in proportioneller Grösse ein kupferner hohler Cylinder gestellt, ohne den Conus irgendwo zu berühren, der Conus mit dem Zinkpole, der kupferne Cylinder mit dem Kupferpole des Jacobi'schen Apparates verbunden, und so in etwa 12 Stunden ein dünnes, von aussen etwas rauhes und strahliges Präcipitat gewonnen. Das Stearin ward nun aus dem Conus herausgeschmolzen, um einen zweiten Conus mit glatter Aussenfläche in diesen einen ersten hinein zu präcipitiren, was auch vollständig gelang. Der kupferne Conus nämlich ward in einer concentrir-

e Kupfervitriolauflösung an Bleibändchen so aufgehangen, dass
e Spitze nach unten sah und auf dem Glasgefäss aufstand.
den kupfernen Conus hinein wurde nun ein aus Zink ge-
chter und mit Blase oder Pergament umwundener kleinerer
nus so schwebend aufgehangen, dass nur vom Zink auslau-
nde Bleibändchen auf den Bleibändchen des Kupferconus ruh-
n. In die Blase ward verdünnte Schwefelsäure gebracht, wäh-
nd die Blase von aussen mit Vitriolauflösung umspült ward.
ach einigen Tagen steckte im erstern ein zweiter Kupferco-
s, der unversehrt herausgenommen werden konnte, nach Auf-
hlitzung des äussern. Auf diesem Wege werde ich, bei ge-
rigerer Musse, trachten, kupferne Büsten und Statuen nicht als
roh *Ueberzug*, wie bisher, gewonnen, sondern als Resultate
hohlen Formen gelungener Präcipitation zu erhalten.

No. 5.

Es scheint selbst nicht nöthig zu sein, zuerst in solchen
llen immer ein äusseres Kupferpräcipitat zu erzwecken, um
ln in selbiges hineinarbeiten zu können, sondern es dürfte
reichend sein, die Wachs- oder Kupferform mit dem Mo-
le nach *innen* zu besetzen, solches innen mit einer Lage von
aphit zu bestreichen und nun geöltes Zink, mit Blase oder
rgament umgeben, wie oben, hinein zu hängen u. s. w.

Ueberzeugt, dass in einer so wichtigen und neuen Pro-
lur als der Jacobi'schen Galvano-Plastik auch das schwäch-
Schärflein der Zuthat ein nicht zu verachtender Zuwachs
, war es in meiner Absicht, Voranstehendes der Beurtheilung
r kaiserl. Academie der Wissenschaften vorzulegen, mit dem
rbehalt, künftighin in der Sache zu berichten, was fortge-
tzte Experimente mir an die Hand geben werden.

Zusatz aus einem Briefe an Hrn. Jacobi.

Des kleinen in dem Aufsatze beschriebenen Apparates be-
nte ich mich blos zur Präcipitirung auf *kleinen Flächen*, und
sehr ich auch bei *solchen* dessen Wirkung intensiv und
eichmässig fand, so *ungenügend* ergab er sich mir bei Ver-
chen grösserer Ausdehnung, besonders mit cubischen Formen,
schon dem Raume nach sich nicht in die kleine Viertelzoll-

Distanz zwischen Tambourin und Kupferplatte stellen lassen, abgesehen davon, dass die geringen Flüssigkeitsschichten u. s. w. gewiss alle jene Mängel bedingen, von welchen Sie in Ihrem Briefe sprechen.

Da aber die damals beigefügten Specimina sich zum Drucke hingeben mussten, so kam Alles darauf an, die Präcipitate so wenig spröde als möglich zu erhalten. Eminent spröde wurde das Präcipitat aber jedesmal unter zwei Bedingnissen: 1) wenn ich die Elektroden von vorn herein einer zu grossen galvanischen Wirkung aussetzte, somit die Präcipitation beschleunigte. Selbst die schönste rothe körnige oder warzige Präcipitation war in solchen Fällen spröde, die blätterige aber geradezu brüchig; — 2) wenn ich die Distanz des Tambourins oft dadurch veränderte, dass ich die unterliegenden Hölzchen bald dicker, bald dünner legte. In solchen Fällen nämlich war es sichtbar, dass das Präcipitat blätterige Schichten übereinander bekam, die, dem jedesmaligen Wechsel der Distanz entsprechend, eine grosse Sprödigkeit des Ganzen verursachten. — Diess zur Vermeidung eines Missverständnisses, da ich mich in allen übrigen Versuchen mit überwiegendem Vortheile Ihres grossen Apparates bediente, bis es mir vielleicht gelingen wird, in meinen Gusseisenessen zu Eichstädt durch Graphit haltendes Gusseisen hierin einige Veränderungen mit Vortheil zu machen.

XIII.

Ueber die Methoden der Vergoldung auf nassem Wege.

Von

Dr. L. ELSNER.

(Aus den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen. 1840. 6. Lfg.)

Es ist bekannt, dass im Jahre 1837 in dem *London Journ. of arts* eine neue Methode, Metalle auf nassem Wege zu vergolden, veröffentlicht wurde, deren Resultate im Ganzen befriedigend ausfielen. Die Methode wurde im Laboratorium des königl. Gewerbe-Instituts geprüft und die dabei erhaltenen Resultate in den *Verhandlungen des Vereins zur Beförderung*

des Gewerbfleisses in Preussen, Jahrg. 1837. S. 152 von dem Hrn. Prof. Dr. Schubarth öffentlich bekannt gemacht. Die Wichtigkeit des Gegenstandes liess erwarten, dass man versuchen würde, auch noch andere Wege einzuschlagen, um eine Vergoldung auf nassem Wege zu erzielen, und in der That trat Hr. Prof. de la Rive in Genf mit der Angabe einer solchen Methode auf, welche er in der *Bibliothèque universelle de Genève No. 50. Mars 1840* unter dem Titel: *Notice sur un procédé électrochemique, ayant pour objet de dorer l'argent et le laiton*, bekannt machte. Eine Uebersetzung dieses Aufsatzes findet man in dies. Journ. Bd. XX. S. 157. — Ich erhielt von dem königl. wirkl. Geh. Oberregierungsrathe Hrn. Beuth den ehrenvollen Auftrag, die Versuche nach der Angabe de la Rive's zu wiederholen, deren Resultate ich nachstehend mittheile. Bevor ich dieses thue, muss ich die Operationsmethode desselben kurz erwähnen.

Er bedient sich der Wirkung des elektrischen Stromes, um mittelst desselben die Metalle zu vergolden. Sein Verfahren ist folgendes:

Man nimmt eine dünne Blase oder einen Sack von Goldschlägerhäutchen, füllt in diesen eine mit destillirtem Wasser sehr verdünnte Lösung von Gold in Königswasser, hängt ihn in ein Glasgefäss (Zuckerglas), welches Wasser mit einigen Tropfen Schwefel- oder Salpetersäure angesäuert enthält, und taucht in dieses Wasser ein Stück Zink, an welches ein silberner oder Platindraht befestigt ist, der in die Goldlösung taucht und an dessen Ende der zu vergoldende Gegenstand durch Umwickelung des Drahtes befestigt ist. Der zu vergoldende Gegenstand spielt hierbei die Rolle des negativen Metalles. Der bei dieser Einrichtung entstehende schwache elektrische Strom zersetzt die Goldlösung, deren Gold sich auf den zu vergoldenden Gegenstand niederschlägt, während sich das Zink in der äussern Flüssigkeit auflöst. Der Gegenstand wird vorher in säuerliches Wasser getaucht, um Staub, Oxyd etc. von seiner Oberfläche zu entfernen, die entweder polirt oder nur ganz einfach geschliffen (*adoucie*) zu sein braucht. Ist der Gegenstand von Silber, so nehme man zum Abspülen Wasser, welches mit Schwefelsäure ein wenig angesäuert ist, ist er von Messing, mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuertes Was-

ser. — Nach diesem Bade wird der Gegenstand 1—2 Minuten lang in die verdünnte Goldlösung eingetaucht, herausgenommen, in säuerlichem Wasser abgespült, mit feiner Leinwand unter Reiben abgetrocknet und dieselbe Reihe von Operationen so oft wiederholt, bis der Gegenstand hinlänglich vergoldet erscheint. Auf diese Weise hat de la Rive Silber und Messing vergoldet; Eisen zu vergolden gelang ihm nicht.

Als ich die Versuche nach vorstehender Angabe anstellte, fand ich sehr bald, dass durch die Wandungen der Blase eine bedeutende Menge der Goldsolution reducirt wurde, indem sich die Blase fast durchaus purpurroth färbte, ein Umstand, der bei einer einige Zeit dauernden Operation höchst unangenehm ist. Ich kam daher sehr bald darauf, das bekannte Princip der Becquerel'schen oder Daniell'schen galvanischen Kette anzuwenden, wodurch jene Unannehmlichkeit bedeutend geringer wurde. Ich bediente mich nämlich statt der Blase eines an beiden Enden offenen Glascylinders, dessen eines Ende mit dünner Blase verschlossen wurde. Ich füllte denselben mit der verdünnten Goldlösung und verfuhr bei der Operation des Vergoldens ganz so, wie es de la Rive angiebt und wie es vorstehend angeführt ist.

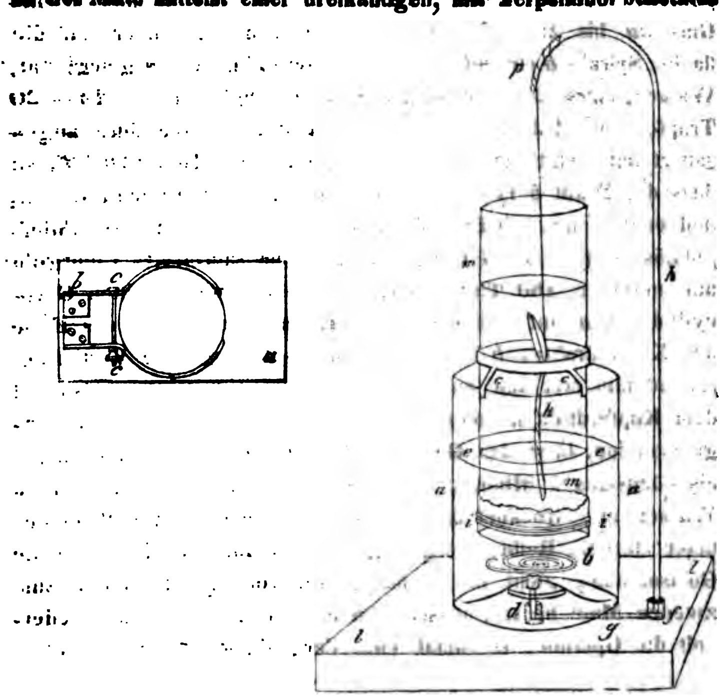
Hierbei ergab sich, dass polirte Gegenstände am besten sich vergoldeten, eben so, dass der elektrische Strom nur schwach zu sein braucht, daher das in dem äussern Gefäss befindliche Wasser nur mit einigen Tropfen Schwefel- oder Salpetersäure angesäuert werden darf. Die Vergoldung auf Messing fiel *röthlich* aus, die Vergoldung auf Silber *gelb-grünlich*; eben so hat es auch de la Rive gefunden. Praktische Goldarbeiter, denen ich diese Vergoldungen zeigte, fanden dieselben zu dünn, was man besonders sehr gut an dem weissen Silber bemerken kann.

So weit war ich im Laufe des Sommers mit den Wiederholungen der galvanischen Vergoldungsmethode gekommen, als im August- und Septemberheft der *Ann. der Chemie und Pharm. Bd. XXXV. S. 216 u. 350* ein Aufsatz von Hrn. Dr. R. Böttger erschien: *„über Vergoldung des Silbers, Messings und Stahls auf galvanischem Wege,“* welcher, besonders was die Vergoldung des Silbers nach dieser Methode anlangt, günstigere Resultate erhalten hat als de la Rive. Die Wichtigkeit des Gegenstandes bestimmte mich sogleich, auch die Versuche des Hrn. Dr. Böttger zu wiederholen, um wo möglich

über den praktischen Werth der galvanischen Methode, zu vergolden, eine Vergleichung anstellen zu können.

Der Apparat, dessen sich der Verf. zu seinen Vergoldungsversuchen bedient hat, ist ein ganz ähnlicher, wie ich mich dessen schon bei dem de la Rive'schen Verfahren bedient hatte, das Verfahren bei der Vergoldung ganz dasselbe, wie ich es oben schon angegeben habe.

Zur Vergoldung des Silbers, Messings und Stahls, so wie zur Verplatinirung des Kupfers, Silbers und Messings bedient sich Hr. Dr. Böttger des nebenstehend abgebildeten Apparates. *ll* ist ein rundes, etwa 1 Zoll dickes Bret, in dessen Centrum ein ungefähr 3 Lin. im Durchmesser betragendes Loch *d* ½ Zoll tief eingebohrt ist; ein genau eben so tiefes und weites Loch *f* ist nahe an der Peripherie des Bretes angebracht; beide Löcher sind mit Quecksilber angefüllt und communiciren durch den eingeschobenen Kupferdraht *g*. Auf diesem Holzgestell steht ein oben offenes Glasgefäss *aa*, durch dessen Boden in der Mitte mittelst einer dreikantigen, mit Terpentinöl benetzten



englischen Feile ein Loch gebohrt ist, worein ein unterhalb des Glasbodens noch etwa $1/4$ Zoll hervorragender, mit Siegellack eingekitteter Kupferdraht passt, dessen oberer, in das Innere des Glases reichender Theil in eine kleine kreisförmige flache Spirale *b* mündet, die als Träger eines Stückes amalgamirten Zinkbleches dient. *mm* ist ein oben und unten offener, etwa 8 Zoll hoher, unten bei *i* mit einer dünnen befeuchteten Thierblase verschlossener Glascylinder, um welchen, gerade so wie bei den zur Hervorbringung von Reliefkupferplatten dienenden Cylinder, drei zuvor ausgeglühte biegsame Kupferdrähte *cc* gelegt sind, die als Träger dienen, wenn der Cylinder auf das Glas *aa* gesetzt werden soll. *h* ist ein etwa $1/2$ Lin. dicker Kupferdraht, dessen unteres Ende in das mit Quecksilber gefüllte Loch *f* reicht, und um dessen oberes Ende *p* ein dünner Platindraht gewickelt ist, an dessen entgegengesetztem Ende *q* der zu vergoldende Gegenstand *k* durch lockere Umschlingung befestigt ist.

Will man nun irgend einen Gegenstand, z. B. einen blank polirten silbernen Löffel, vergolden, so schüttet man in das Glas *aa* bis zu der Linie *ee*, nachdem man zuvor auf die flache Spirale *b* ein Stück amalgamirten Zinkbleches gelegt hat, Wasser, welches man durch wenige Tropfen (etwa 12—20 Tropfen auf 4 Loth Wasser) verdünnte Schwefelsäure angesäuert hat, setzt hierauf das Glas *aa* auf das Holzgestell *ll*, so dass der Draht *b* in das mit Quecksilber gefüllte Loch *d* taucht, und endlich den mit Thierblase verbundenen und ganz mit Chlorgoldlösung (ein Theil trocknes, möglichst säurefreies Chlorgold auf ungefähr 160 Theile destillirten Wassers) gefüllten Glascylinder *mm* auf das Glas *aa*. Hierauf senkt man das Ende des Kupferdrahtes *h* in die mit Quecksilber gefüllte Vertiefung *f*, und nun erst den an dem Platindraht befestigten, also mit dem Kupferdraht *h* communicirenden Gegenstand in die Chlorgoldsolution, lässt den Gegenstand in der Goldlösung nie länger als höchstens 1 Minute, zieht ihn dann hervor, spült ihn in Wasser ab, trocknet ihn schnell mit einem Leinwandläppchen unter starkem Reiben sorgfältig, taucht ihn von Neuem in die Goldsolution, zieht ihn nach Ablauf von $1/2$—1 Minute zum zweiten Male heraus, wäscht ihn ab, trocknet ihn und wiederholt die Operation 5—6mal (bei Vergoldung des Stahls etwa

10—12mal), oder überhaupt so lange, bis eine hinlänglich starke Vergoldung sich zu erkennen giebt.

Hierbei bemerke ich, dass ich mich zwar in der Hauptsache desselben Apparates bedient, jedoch eine kleine Abänderung dabei angebracht habe, die für die Anwendung desselben praktischer ist. Statt des Kupferdrahtes *cc*, welcher als Träger des innern Glases dient, habe ich ein Bretchen angewandt, welches eine Oeffnung hat und auf welchem sich eine Klemme von gehärtetem Messing befindet, wie aus beigegebener Zeichnung leicht zu ersehen. *a* ist das Bretchen und *b* die Messingklemme. Zwischen diese letztere wird der innere Glascylinder eingeschoben, und man kann nun denselben mehr oder weniger, durch Herab- oder Heraufschieben, dem Zinkbleche nähern. Auch kann man grössere und kleinere Glascylinder gebrauchen, da durch eine Schraube *cc* die Klemme enger oder weiter gemacht werden kann.

(Zur Darstellung von Relief-Kupferplatten auf galvanischem Wege habe ich mich diesen Sommer eines ganz ähnlichen Apparates bedient, wie sich dessen Hr. Dr. Böttger bedient hat.)

Bei dieser Methode ist, soll die Vergoldung recht schön ausfallen, *Hauptsache*, dass die zu vergoldenden Gegenstände vorher vorzüglich gut polirt sein müssen, ferner dass, nachdem die Gegenstände aus der Goldlösung herausgenommen und abgespült worden sind, man sie sorgfältig mit einem sehr feinen Leinwandläppchen trocken und stark reibe. „Die Vergoldung fiel," sagt der Verf., „ganz vorzüglich aus, und der vergoldete, vorher „polirte Gegenstand hatte nach stattgefundener Einwirkung eine „überaus reine spiegelblanke hochgelbe Goldfarbe, die von der „Feuervergoldung nicht zu unterscheiden war." Diese Angabe bezieht sich aber auf blank polirte silberne Löffel. Bei der Wiederholung der Versuche fand ich, dass, um das in dem äussern Gefäss sich befindende Wasser anzusäuern, es nur nöthig ist, auf 2 Loth Wasser einen Tropfen verdünnte Schwefelsäure zu nehmen. Ich nahm gewöhnlich 20 Unzen Wasser und 20 Tropfen verdünnte Schwefelsäure, und die Versuche gelangen ganz gut; die Verdünnung kann demnach weit grösser sein, als sie Hr. Dr. Böttger angiebt, ohne dabei befürchten zu dürfen, dass die Resultate ungünstiger ausfallen. Ferner löste ich einen Theil völlig trocknes Chlorgold in 160 Th. destillirten

Wassers auf und bediente mich dieser Lösung zur Vergoldung eines blank polirten silbernen Löffels, erhielt aber statt einer reinen gelben Vergoldung einen schwärzlich-gelben Ueberzug. Ich fand bald, dass der Grund dieser sehr unangenehmen Erscheinung theils in der sauern Reaction der Goldlösung, theils in der Concentration der letztern lag; denn, obgleich ich ein nach chemischen Begriffen neutrales Goldchlorid angewandt hatte, so reagirte dessen Lösung dennoch sauer, und ich sah mich genöthigt, die saure Reaction der Lösung durch reines kohlensaures Natron zu beseitigen, mit dessen Lösung in destillirtem Wasser ich die Goldlösung genau neutralisirte.

Um den nöthigen Grad der Verdünnung der Goldlösung zu prüfen, bediente ich mich eines blank polirten silbernen Bleches, welches ich in die Goldlösung tauchte. Wurde dasselbe nach etwa 1 Minute dauerndem Eintauchen nicht mehr schwärzlich und gab beim Abreiben eine reine gelbe Farbe, so wandte ich alsdann erst die Goldlösung an, um mittelst derselben auf galvanischem Wege zu vergolden. Nur eine mit kohlensaurem Natron neutralisirte und auf die angegebene Weise verdünnte Goldlösung giebt *günstige* Resultate, ein Umstand, der sehr wesentlich ist. Hr. Dr. Böttger giebt in einer Note an, dass man sich auch zur Vergoldung des Doppelsalzes, bestehend aus Chlorgold und Chlornatrium, bedienen könne; da man aber auf die oben von mir angegebene Weise, durch Neutralisation der Goldlösung durch wenige Tropfen einer Lösung von reinem kohlensaurem Natron, denselben Zweck erreicht, so habe ich ihrer Einfachheit wegen lieber die letztere Methode gewählt. Die von mir auf die eben angegebene Weise vergoldeten polirten silbernen Löffel hatten eine reine hochgelbe Goldfarbe und nicht die grünlich-gelbe, wie ich sie früher erhalten hatte. Der Grund hiervon liegt einfach in der Verdünnung der Goldlösung. Die Vergoldung hielt den Druck des Polirstahls sehr gut aus, nahm durch ihn eine sehr schöne Politur an und Scheidewasser verhielt sich gerade so wie gegen einen im Feuer vergoldeten silbernen Löffel. Eben so habe ich bemerkt, dass besonders derjenige Theil des silbernen Löffels sich sehr schön und stark vergoldete, welcher dem positiven Zink zugewandt war, dass man daher die Punkte wechseln muss, an welche man den Verbindungsdraht (zwischen Zink und dem zu ver-

goldenden Gegenstand) befestigt. Nimmt man statt eines Drahtes von Platin einen von Kupfer, so fällt die Vergoldung *röthlich* aus; dieselbe Beobachtung hat auch Hr. Dr. Böttger gemacht.

Ich wende mich jetzt zu den Resultaten, welche ich bei dem Versuche, andere Metalle, ausser Silber, auf nassem Wege zu vergolden, erhalten habe. De la Rive ist, wie oben schon bemerkt, die Vergoldung des Stahls nicht gelungen. Böttger hat aber Stahlfedern und stählerne Gegenstände in seinem Apparate gut vergoldet. Ich habe gefunden, dass sich Stahlfedern, die von ihrer blauen Oxydschicht durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure völlig gereinigt worden waren, so dass sie ganz blank waren, schon dadurch sehr schön vergolden lassen, dass man sie in die mit kohlensaurem Natron neutralisirte Goldlösung legt, 1—2 Minuten lang darin liegen lässt, alsdann herausnimmt, abspült und mit einem feinen Läppchen stark reibt. Durch öfteres Wiederholen derselben Operation war die Vergoldung sehr schön, so dass sich demnach Stahl auf die einfachste Weise, ohne Anwendung irgend eines Apparates, gut vergolden lässt.

Was die Vergoldung des Kupfers anlangt, so habe ich bemerkt, dass sich ein sehr blanker Kupferdraht, den ich einige Zeit lang dazu gebraucht hatte, um an ihm das als negative Elektrode dienende Silber zu befestigen, stark vergoldet hatte, so dass auch starkes Reiben nicht im Stande war, die Vergoldung zu entfernen. Auch gelang es mir, sehr blank geputztes Kupferblech dadurch sehr deutlich zu vergolden, dass ich dasselbe längere Zeit in die vorher genau neutralisirte Goldlösung einlegte und übrigens verfuhr, wie mehrmals bemerkt worden ist. Ueber die Vergoldung des Kupfers sagt Hr. Dr. Böttger: „ein kupferner oder verkupferter, als negative Elektrode „dienender Gegenstand wird, wie lange auch die galvanische „Stromwirkung dauern mag, kaum sichtbar vergoldet.“ In wiefern meine Resultate abweichen, sagt die obige Bemerkung.

Was die Vergoldung des Messings auf galvanischem Wege anlangt, so sagt von dieser Hr. Dr. Böttger, dass sie eben so schön ausfalle wie die auf Silber. Die Resultate meiner Versuche, Rosetten von besonders zu diesem Zwecke vom Gürtler polirtem Messing zu vergolden, gaben zwar eine nicht zu verkennende Vergoldung, allein sie sah *röthlich* aus, so wie es

auch de la Rive angiebt, sie war nicht so schön goldgelb, als dieses bei der Vergoldung des Silbers der Fall ist.

Bedient man sich statt der Chlorgoldlösung einer Lösung von Chlorplatin oder, was noch zweckmässiger ist, einer Lösung des Natriumplatinchlorids, welches man dadurch leicht erhält, dass man gleiche Theile trocknes Chlorplatin und reines Kochsalz in destillirtem Wasser auflöst, und verfährt übrigens, unter Beibehaltung desselben Apparates, ganz so, wie bei der Vergoldung auf galvanischem Wege angegeben, so kann man Silber, Kupfer und Messing mit einer dünnen Schicht Platin überziehen, welcher Ueberzug besonders dann stahlgrau und glänzend erscheint, wenn man sich des Doppelsalzes aus Chlorplatin und Kochsalz bedient. Hr. Dr. Böttger, der auch dieses Verfahren in seinem Aufsatze angiebt, bedient sich desselben besonders, um Kupferreliefplatten, die man auf hydro-elektrischem Wege erhalten hat, vor den schädlichen Einflüssen der Atmosphäre zu schützen, da ihm eine Versilberung auf galvanischem Wege keine günstigen Resultate gab. Die so plattirten Kupferplatten können nun leicht auf galvanischem Wege vergoldet werden.

Ich habe auch diese Versuche wiederholt und dieselben Resultate erhalten, muss jedoch bemerken, dass, um durch Galvanismus erhaltene Reliefkupferplatten vor der Oxydation zu schützen, ich kein Verfahren *praktischer* und *einfacher* gefunden habe, als dieselben entweder kalt zu versilbern oder kalt zu vergolden. Ersteres habe ich bei allen im Laboratorium der Anstalt dargestellten Reliefkupferplatten angewandt, indem ich auf die blanken Platten salpetersaure Silberlösung mit Kochsalz aufrieb, wobei nur ein sehr schwaches Reiben erforderlich ist, und dann mit Schlämmkreide putzte; so sind dieselben auf die leichteste und einfachste Weise, ohne Anwendung irgend eines Apparates, recht schön versilbert und geschützt gegen die Einflüsse der Luft. — Um die Platten kalt zu vergolden, habe ich Leinwandläppchen mit concentrirter Goldlösung getränkt, getrocknet, verbrannt und das erhaltene braune Pulver auf die blanke Kupferfläche mit etwas Kochsalz und Wasser aufgerieben und so sehr leicht eine Vergoldung erhalten, welche die Kupferplatte schützt. Man könnte einwenden, dass sowohl bei der kalten Versilberung, als bei der kalten Vergoldung der Gegenstand stark gerieben werden müsse; bedenkt man aber, dass sowohl bei der Ver-

goldung als bei der Platinirung auf galvanischem Wege starkes und öfters wiederholtes Reiben Haupterforderniss ist, so fällt dieser Einwand völlig weg.

Was nun den praktischen Werth der zuerst von de la Rive angeregten Methode der nassen Vergoldung auf galvanischem Wege anlangt, so ist dieselbe, meiner Ansicht nach, der bekannten alten Methode, „*kalt* zu vergolden", an die Seite zu setzen, die in der That ihrer Einfachheit und leichten Ausführbarkeit wegen in gewisser Beziehung der galvanischen Methode noch vorzuziehen sein dürfte, welche zu ihrer Ausführung Apparate bedarf, die, seien sie auch noch so einfach, immer das Verfahren an sich umständlicher machen. Was die Farbe der Vergoldung anlangt, so möchte ich wohl die schöne *hochgelbe* Goldfarbe der galvanischen Methode der goldgelben Farbe der kalten Vergoldung vorziehen; allein es ist jedem Praktiker bekannt genug, dass sich auch die Farbe bei der kalten Vergoldung beliebig ändern lässt. Ich muss bemerken, dass das so eben Gesagte sich auf silberne Gegenstände bezieht; bei Messing erhielt ich durch die kalte Vergoldung ein reines Goldgelb und nicht das Röthlichgelb, wie bei der Anwendung der galvanischen Methode, welche sich demnach, meinen Versuchen zufolge, vorzugsweise nur für silberne Gegenstände eignen möchte. Die Anwendung eines elektro-chemischen Apparates zur Vergoldung für die grössere Praxis wäre daher sehr beschränkt. Vergleicht man dagegen hiermit die praktische Anwendung der englischen Methode, auf nassem Wege zu vergolden, so scheint mir, wenigstens in so weit bis jetzt die galvanische Methode durch Versuche, die zur öffentlichen Kenntniss gekommen sind, geprüft worden ist, die erstere für die Praxis den Vorzug zu haben. Nach der englischen Vergoldungsmethode lassen sich Kupfer, Messing, Bronze, verzinntes Weissblech, Neusilber, Silber, Stahl und Zink vergolden, und ein hiesiger Goldarbeiter, Hr. Voges, hat silberne Armbänder nach der englischen Methode so schön vergoldet, dass die Vergoldung von der Feuervergoldung durchaus nicht zu unterscheiden war und dass sie als Luxusgegenstände verkauft werden konnten, ein Umstand, der meiner Meinung nach sehr für die praktische Anwendung des Verfahrens spricht. Demselben Praktiker ist es gelungen, auch gepresste Bijouteriegegenstände

aus Messing mittelst der englischen Methode so schön zu vergolden, dass deren Vergoldung der stärksten Feuervergoldung nichts nachgiebt, so dass man hoffen kann, auch darin bald so weit zu kommen, dass man solche vergoldete Gegenstände wird können in den Handel bringen, was in der That von Werth ist, da eine grosse Anzahl Bijouteriegegenstände, die im Handel vorkommen, aus gepresstem Messing verfertigt sind. Die Vergoldung lässt sich sehr schön mittelst des Polirstahls poliren und ist so stark, dass sie die Anwendung der gewöhnlichen Färbungsmethode der Goldarbeiter sehr gut verträgt, wovon ich mich durch ganz besonders in dieser Absicht angestellte Versuche vollkommen überzeugt habe.

Ehe ich diesen Aufsatz schliesse, mag noch folgende Bemerkung ihren Platz finden.

Meine Absicht bei der Bekanntmachung der Resultate meiner Versuche war keine andere, als durch dieselbe Goldarbeiter zu veranlassen, Versuche über den praktischen Werth der galvanischen Methode anzustellen, damit auch von dieser Seite der Werth derselben geprüft werde, welche, so weit sie bis jetzt in ihren Resultaten zur öffentlichen Kenntniss gekommen ist, wie mir wenigstens scheint, nicht so günstige Anwendung für die grössere Praxis verspricht, als dieses mit der englischen Methode, Metalle auf nassem Wege zu vergolden, der Fall zu sein scheint.

XIV.

Ueber das Atomgewicht des Kohlenstoffes.

Von

O. L. ERDMANN und R. F. MARCHAND.

Eine der wichtigsten Grundlagen für alle Berechnungen in der organischen Chemie, welche durch die sorgfältigsten Ermittelungen unabänderlich festgestellt und durch die zahlreichsten Analysen bestätigt zu sein schien, ist durch die Herren Dumas und Stass (d. Journ. XXII. 300) auf eine überraschende Weise erschüttert worden, indem die erwähnten Chemiker durch eine Reihe von Versuchen, die sich auf ein höchst einfaches und, wie es scheint, ganz vorwurfsfreies Princip gründen, dargethan haben, dass das Atomgewicht des Kohlenstoffs von 76,43 auf 75,0 herabgesetzt werden muss, um eine Grösse also, welche einen nicht geringen Einfluss auf die Berechnung der Formeln für eine Anzahl organischer Körper äussern wird. Die neue Zahl scheint auf den ersten Anblick unrichtig sein zu müssen, da sie im Widerspruche steht mit den Angaben der bewährtesten Chemiker, deren Analysen nach dem alten Atomgewichte berechnet worden sind, ohne dass der Fehler offenbar geworden wäre; es stehen derselben endlich die von Berzelius noch in der neuesten Zeit *) angestellten Versuche über die Zusammensetzung des kohlensauren und kleesauren Bleioxyds entgegen, welche den Zweck hatten, die schon vor einigen Jahren von Dumas ausgesprochenen Zweifel an der Richtigkeit des bis jetzt angenommenen Atomgewichtes zu beseitigen, und in der That durchaus zur Bestätigung der alten Zahl führten.

Unter diesen Umständen entschlossen wir uns, die Versuche der Herren Dumas und Stass zu wiederholen. Wir wollen gern bekennen, dass wir nicht ohne einige Zweifel an der Richtigkeit der neuen Zahl unsere Arbeiten begannen. Indessen das Ergebniss derselben ist ganz den Angaben der französischen Chemiker entsprechend ausgefallen. Unser Vorurtheil für die Richtigkeit des alten Atomgewichtes hat uns nicht gestattet, mit einer kleinen Anzahl von Versuchen uns zu begnügen

---

*) Poggend. Ann. 120. 309.

gen. Schon hatten wir drei Verbrennungen von Diamant und zwei von Graphit glücklich beendigt und dabei die vollkommenste Uebereinstimmung mit den Versuchen der Herren Dumas und Stass erhalten, als neue Zweifel uns veranlassten, noch zwei Verbrennungen von Diamant so wie zwei von künstlichem und natürlichem Graphit zu veranstalten, die aber ebenfalls sämmtlich zu der neuen Zahl führten.

Wir haben uns den Einwurf gemacht, dass vielleicht die von den Herren Dumas und Stass so wie von uns selbst angewandte Methode bei aller ihrer Einfachheit und anscheinenden Sicherheit einen versteckten Fehler enthalten und deshalb ein unrichtiges Resultat geben könne. Allein dieser Einwand beseitigt sich schon durch die Betrachtung, dass die etwa vorauszusetzende Fehlerquelle ja auch bei jeder mit Anwendung von gasförmigem Sauerstoff ausgeführten organischen Analyse ihren Einfluss geltend machen würde. Dass aber in diesem Falle keine der Methode zur Last fallenden Fehler begangen werden, ergiebt sich daraus, dass die Resultate der mit Sauerstoff ausgeführten Analysen bei leicht verbrennlichen und nicht sehr kohlenstoffreichen Substanzen immer genau mit denen übereinstimmen, welche bei Anwendung von blossem Kupferoxyd erhalten werden.

Wenn ferner der Apparat einen versteckten Fehler hätte, so müssten die damit erhaltenen Resultate je nach den angewandten Mengen der verbrannten Substanz schwanken; diess ist aber in der That nicht der Fall; wir haben, in derselben Röhre, bei Verbrennung von 0,7519 Gr. Diamant ein ganz gleiches Verhältniss von Kohlensäure erhalten als bei 1,633 Gr. Diamant und 1,904 Gr. Graphit, während doch der vorausgesetzte Fehler sich im letztern Falle auf eine $2\frac{1}{2}$mal grössere Menge von Kohlensäure als im ersten vertheilt haben würde.

Wir haben endlich durch directe Versuche, von denen wir sogleich Rechenschaft geben wollen, uns die Ueberzeugung verschafft, dass die angewandte Methode keinen versteckten Fehler enthalten kann und dass sie uns aus einem bestimmten Gewichte von Kohle genau nur die Menge von Kohlensäure liefert, welche wir auch bei richtiger Ausführung der organischen Analyse aus dem gleichen Gewichte Kohlenstoff erhalten müssen.

Obwohl wir nun von der Genauigkeit der angewandten

Methode auf das Vollkommenste überzeugt sind, so blieb es uns doch immer wünschenswerth, die erhaltenen Resultate durch eine auf ein andres Princip gegründete Methode zu bestätigen. Die Analyse kohlensaurer Salze, welche sich zunächst darbot, zeigte in der Ausführung grössere Schwierigkeiten, als wir anfangs geglaubt hatten. Die Resultate fielen schwankend aus, und nach mehrfachen Bemühungen waren wir genöthigt, die begonnene Arbeit fallen zu lassen, da die Methoden, von denen ein sicheres Resultat vielleicht zu erwarten gewesen wäre, nicht mehr die Einfachheit besassen, welche wir verlangen mussten. Es gab endlich noch ein Mittel, um das Atomgewicht des Kohlenstoffes zu controliren, ein zu wichtiges, als dass wir nicht davon hätten Gebrauch machen sollen, um so mehr, da es dasjenige war, dessen man sich zuerst bedient hatte, um eine sichere Zahl zu finden, wir meinen die Wägung der gasförmigen Verbindungen des Kohlenstoffes. Es ist bekannt, mit welcher Sorgfalt das spec. Gew. der Kohlensäure von Dulong und Berzelius bestimmt worden ist, und zwar mit Anwendung der ausgezeichnetsten Instrumente. Es sind indessen mit solchen Versuchen Schwierigkeiten verknüpft, welche nicht leicht überwunden werden können und welche, selbst wo sie zu Tage liegen, kaum zu umgehen sind. Dennoch liessen wir uns durch diese entmuthigenden Umstände nicht abschrecken, auf die völlige Entscheidung einer Frage hinzuarbeiten, deren Lösung wir bereits so beträchtliche Opfer gebracht hatten. In der That haben wir eine Reihe von Versuchen zur Bestimmung des spec. Gewichtes der Kohlensäure begonnen, wobei unsere Hauptsorge auf die Austrocknung der Gefässe und Reinheit des Gases, genaueste Berücksichtigung der Temperaturverhältnisse, so wie auf die Vermeidung des schädlichen Einflusses gerichtet war, welcher durch die höchst wahrscheinlich eintretende Condensation des coërciblen Gases an den Wandungen der Gefässe bedingt ist. Wir hofften letztere, namentlich dadurch wo nicht zu umgehen, doch wenigstens zu erkennen, dass wir Gefässe mit sehr verschiedenen Oberflächen, Kugeln und Röhren anwandten. Wir würden nicht angestanden haben, diesem Gegenstande ferner unsere ganze Aufmerksamkeit und Thätigkeit zu widmen, wenn wir nicht schon während unserer Präliminarversuche erfahren hätten, dass zwei der ausgezeichnetsten

Naturforscher sich demselben Gegenstande zugewandt haben, die in jedem Falle unsere Kenntnisse über diesen Punct so festgestellen werden, dass sich von keiner Seite ein Zweifel dagegen erheben kann. Wir haben uns daher sogleich von diesem Theile der Untersuchung zurückgezogen und fürchten nicht, dadurch den Vorwurf einer Nachlässigkeit auf uns zu laden.

Wir gehen jetzt zur Beschreibung unserer Versuche über, um an diese einige Betrachtungen über den Einfluss des neuen Atomgewichtes auf die Berechnung der Formeln anzuknüpfen.

Die zu lösende Aufgabe *) bestand darin, ein bekanntes Gewicht reiner Kohle in Sauerstoff zu verbrennen und die gebildete Kohlensäure zu wägen, um dadurch das richtige Verhältniss kennen zu lernen, in welchem der Kohlenstoff sich mit dem Sauerstoffe verbindet.

Unser Apparat war dem der Herren Dumas und Stas durchaus ähnlich construirt; wir haben uns aber überzeugt, dass er einige Vereinfachungen gestattet, und sind zuletzt bei folgender Einrichtung stehen geblieben, deren wir uns sowohl zur Verbrennung von Diamant als von Graphit bedient haben.

Der zu verbrennende Stoff wurde in einen Nachen von Platin eingelegt und dieser in einen etwas grössern Porcellannachen eingesetzt, wie man sich deren als Einsätze in Porcellanröhren bedient. An den Henkel des Porcellannachens wurde ein hinreichend langer Platindraht befestigt, um die zu verbrennende Substanz beliebig weit in die Verbrennungsröhre einzuschieben und nach beendigter Verbrennung wieder herauszuziehen, ohne dass der Rückstand durch Kupferoxyd verunreinigt werden konnte.

Der Nachen wurde sodann bis nahe in die Mitte einer Porcellanröhre eingeschoben, deren vordere Hälfte mit Kupferoxyd und geglühten Kupferdrehspänen angefüllt war, welche letztere als ein lockerer Schwamm den vordersten Theil der Röhre ausfüllten. Die Anwendung einer zweiten mit Kupferoxyd gefüllten Röhre, welche die Herren Dumas und Stas anbrachten, um jede Spur von Kohlenoxydgas zu verbrennen, was sich etwa hätte erzeugen können, fanden wir überflüssig,

*) Dies. Journ. XXII. 307.

da wir uns vollständig überzeugt hatten, dass weder Diamant noch Graphit bei der Verbrennung in Sauerstoffgas Kohlenoxydgas bilden. Das hintere Ende der Verbrennungsröhre, die in einen Liebig'schen Verbrennungsofen gelegt wurde, stand mit einem durch Kalkmilch gesperrten Gasometer voll Sauerstoffgas in Verbindung, das aus chlorsaurem Kali entwickelt worden war und vor seinem Eintreten in die Röhre, welches durch einen Hahn mit langem Hebel genau regulirt werden konnte, zuerst durch einen mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Liebig'schen Absorptionsapparat und dann durch ein 2 Fuss langes, weites und mit Stücken von trocknem Kalihydrat angefülltes Glasrohr geleitet wurde. Aus der Verbrennungsröhre trat das Gas zunächst in ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr, um jede zufällige Spur von Feuchtigkeit zurückzuhalten. Zur Aufnahme der gebildeten Kohlensäure dienten zwei hinter einander angebrachte, mit gesättigter Kalilauge angefüllte Liebig'sche Apparate, auf welche noch 2 mit Kalihydratstücken angefüllte Uförmige Röhren folgten, von denen jedoch die letzte nur zur Abhaltung von Feuchtigkeit und Kohlensäure aus der Atmosphäre diente und deshalb nicht gewogen war. Die Kalistücken in den der Verbrennungsröhre zugekehrten Schenkeln der beiden ersten Röhren waren mit concentrirter Kalilauge befeuchtet.

Es schien uns nothwendig, bei Gelegenheit dieser Versuche noch einmal genau zu untersuchen, ob nicht die Anwendung des gasförmigen Sauerstoffes bei der Verbrennung kohlenstoffhaltiger Körper, vermöge einer besondern Absorptionsfähigkeit der Kalilauge für den Sauerstoff, einen Gewichtsüberschuss in der Bestimmung des Kohlenstoffes herbeiführen könne. Zugleich mussten diese Versuche den Beweis geben, dass das durch die Schwefelsäure und das Kalirohr geleitete Sauerstoffgas wirklich vollkommen rein und frei von Kohlensäure und Wasser in die Verbrennungsröhre eintrat. Wir stellten zu diesem Zwecke den Apparat, nachdem die Condensatoren gewogen worden waren, so auf, als ob wir eine Verbrennung ausführen wollten, und leiteten darauf eine Viertelstunde lang einen langsamen Strom von reinem trocknem Sauerstoffgase hindurch. Die zur Aufnahme der Kohlensäure bestimmten Apparate wurden sodann gewogen. Der erste Kaliapparat hatte um 0,009, der zweite um 0,012, das erste Kalirohr um 0,003, das zweite um 0,004 Gr. zugenom-

men. Die Gewichtszunahme des ganzen Apparates, dessen Gesammtgewicht vor dem Versuche zu 143,2025 Gr. gefunden worden war, betrug also 0,028 Gr., welche offenbar daher rührten, dass die in den Apparaten enthaltene atmosphärische Luft durch Sauerstoffgas verdrängt worden war. Wir leiteten nun einen verstärkten Strom von Sauerstoffgas noch während einer halben Stunde durch den Apparat. Hierbei nahm der erste Kaliapparat wieder um 0,002, der zweite um 0,001 Gr. ab, dagegen vermehrte sich das Gewicht des ersten Kalirohres um 0,002 Gr.; das des zweiten blieb unverändert. Zuletzt wurde ein rascher Strom von getrockneter und kohlensäurefreier atmosphärischer Luft, deren Volumen mindestens das Vierzigfache vom Rauminhalte des Apparates betrug, durch den Apparat getrieben. Bei der darauf erfolgenden Wägung ergab sich, dass der erste Kaliapparat jetzt wieder gegen sein ursprüngliches Gewicht 7 Milligr., der zweite aber 5 Milligr. verloren, dagegen das erste Kalirohr um 10 Milligr., das zweite um 1½ Milligr. zugenommen hatte *). Das Gesammtgewicht der Apparate nach Beendigung des Versuches betrug 143,2020 Gr., also 0,0005 Gr. weniger als vor demselben, oder vielmehr, da diese Differenz, die sich auf 8 Wägungen vertheilt, nur als Wägungsfehler betrachtet werden kann, es war das Gewicht unverändert geblieben und *die Kalilauge hatte also keinen Sauerstoff absorbirt.* Wir fügen diesem Versuche die Resultate von noch drei anderen hinzu, bei welchen der Apparat so vorgerichtet war wie zu einer organischen Analyse. Die Condensatoren bestanden aus einem Liebig'schen Apparate und einem Uförmigen, mit Stücken von Kalihydrat gefüllten Rohre, vor welches noch ein ungewogenes Kalirohr gelegt wurde. Das Gewicht des Kaliapparates und des ersten Rohres betrug 97,2315 Gr. Nachdem ½ Stunde lang Sauerstoffgas hindurchgeleitet worden war, betrug das Gewicht 97,241 Gr. Der Sauerstoff

*) Liebig hat zwar angegeben, dass aus der Kalilauge durch 800 C. C. trockne Luft 13—17 Milligr. Wasser fortgeführt werden; wir dürfen aber dabei nicht vergessen, dass er Lauge von 1,28 spec. Gewicht tarirte, wir aber fast gesättigte vom spec. Gew. 1,6 anwandten, deren Tension bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr gering sein kann.

wurde darauf durch einen $\frac{1}{2}$ Stunde anhaltenden Strom trockner atmosphärischer Luft verdrängt, worauf sich das Gewicht = 97,2312, also unverändert, wie vor dem Versuche, fand. Mit diesem Versuche stimmte ein anderer, wobei ein ziemlich grosser Kaliapparat angewandt wurde, vollkommen überein. Das Gewicht des Kaliapparates und des Rohres betrug zusammen 115,602 Gr. Es wurden dieselben an eine mit Kupferoxyd gefüllte Röhre, vor welcher ein Chlorcalciumrohr angebracht war, gebunden, das Kupferoxyd glühend gemacht und $\frac{1}{4}$ Stunde lang reines Sauerstoffgas hindurchgeleitet, darauf das Kupferoxyd erkalten gelassen und, ohne den Apparat aus einander zu nehmen, $\frac{1}{4}$ Stunde lang trockne atmosphärische Luft hindurchgetrieben. Nach Beendigung des Versuches fand sich das Gewicht der Kaliapparate wieder = 115,602 Gr. Bei einem dritten Versuche fand sich nach Beendigung des Versuches eine Gewichtsvermehrung der Apparate um 0,0005 Gr. Diese Versuche beweisen uns zugleich, dass der in dem Apparate enthaltene Sauerstoff durch einen Strom von atmosphärischer Luft im Verlaufe von $\frac{1}{4}$ Stunde vollständig ausgetrieben werden kann; die Gase mengen sich in den Röhren nur wenig, und man erkennt durch ein vor den Ausgang der ganzen Leitung gehaltenes glimmendes Hölzchen ziemlich bestimmt den Punct, bei welchem das Sauerstoffgas durch die nachdrängende Luftsäule ausgetrieben worden ist. Wir haben indessen die Wägungen immer erst lange nach diesem Zeitpuncte angestellt.

Wenn nun eine Absorption von Sauerstoff durch die Kalilauge nicht zu fürchten war, so konnte, zufolge einiger Erfahrungen, ein Fehler im entgegengesetzten Sinne entstehen, wenn das geschmolzene Chlorcalcium, durch welches die Kohlensäure vor dem Eintreten in die Kaliapparate streichen musste, die Eigenschaft besässe, Kohlensäure zu absorbiren. In der That scheinen die Herren Dumas und Stass die Anwendung von Chlorcalcium bei ihren Versuchen aus diesem Grunde möglichst vermieden zu haben. Wir wollten dagegen die Anwendung des mit Schwefelsäure befeuchteten Asbests vermeiden, um dem Einwande zu begegnen, als könne die durchstreichende Kohlensäure Schwefelsäure mechanisch mit fortreissen und in den Kaliapparat überführen. Andererseits war noch zu versuchen, ob die gewöhnliche Länge der Chlorcalciumröh-

ren hinreichend sei, um alles mit der Kohlensäure aus dem Verbrennungsrohre tretende Wasser vollständig zu verdichten. Zu diesem Behufe stellten wir noch folgende Versuche an, deren Resultate ganz mit denen übereinstimmen, welche der eine von uns schon bei einer frühern Gelegenheit veröffentlicht hat. Die Verbrennungsröhre wurde mit glühendem Kupferoxyd bis zu $^2/_3$ ihrer Weite wie gewöhnlich angefüllt, nach dem Erkalten eine mit 0,2655 Gr. Wasser gefüllte Glaskugel eingeschoben, ein gewogenes Chlorcalciumrohr vorgelegt, das vor dem mit Chlorcalcium angefüllten Theile mit einer ziemlich grossen leeren Kugel zur Aufnahme des tropfbar flüssigen Wassers versehen war, sodann ein Sauerstoffstrom hindurchgeleitet und die Röhre zum Glühen gebracht. Nachdem das Wasser überdestillirt und ein trockner Luftstrom durch den Apparat geleitet worden war, fand sich das Gewicht der Chlorcalciumröhre um 0,26525 Gr. vermehrt. Als sie darauf wieder an den Apparat gebracht und auf's Neue mit Sauerstoff gefüllt worden war, erhöhte sich ihr Gewicht auf 0,26925; das Gewicht des in den leeren Räumen des Rohres enthaltenen Sauerstoffgases betrug also 4 Milligr. mehr als das eines gleichen Volumens atmosphärischer Luft. Das zu diesen Versuchen dienende Chlorcalcium war mit Salmiak geschmolzen, zerkleinert und dann in einer Röhre mehrere Stunden lang einem Strome von Kohlensäuregas ausgesetzt worden. Um uns zu überzeugen, dass diese Vorbereitungen hinreichend gewesen, um dem Chlorcalcium das Vermögen zu nehmen, Kohlensäure zu absorbiren, wurde durch ein 28,6282 Gr. wiegendes Chlorcalciumrohr zuerst ¼ Stunde lang ein Strom trockner Kohlensäure geleitet, diese dann durch atmosphärische Luft verdrängt und der Apparat auf's Neue gewogen. Sein Gew. fand sich jetzt = 28,6290; wir sind sehr geneigt, die Differenz einem Wägungsfehler oder einer Spur von Feuchtigkeit in dem hindurchgeleiteten Gasvolumen zuzuschreiben.

Zu unseren Wägungen bedienten wir uns einer von Hrn. C. Hoffmann in Leipzig gefertigten Wage von anerkannter Vortrefflichkeit, welche dieser ausgezeichnete Mechaniker die Güte hatte, zu unserer Verfügung zu stellen. Wir waren dadurch in den Stand gesetzt, unsere Gewichtsbestimmungen bis auf $^1/_{10}$ Milligr. genau auszuführen. Die kleinen Gewichtsdifferenzen, welche sich in der Regel bei wiederholten Wägun-

gen grösserer Belastungen, selbst auf guten Wagen, ergeben, betragen auf dieser Wage bei einfacher Wägung von 80—100 Grm., in sofern Temperaturverschiedenheiten, Verdunstung u. s. w. gehörig vermieden werden, nie 1 Milligr. Bei doppelter Wägung bleiben die Differenzen unter $\frac{1}{10}$ Milligr.

Ueber das Verfahren bei den Verbrennungen selbst bedarf es nur weniger Worte. Nachdem der Apparat zusammengestellt und auf vollkommenen Schluss aller Theile durch Ausziehen eines Theils der darin enthaltenen Luft geprüft worden war, begannen wir zunächst, den Sauerstoff langsam durchströmen zu lassen, sodann wurde die Porcellanröhre durch Umgebung mit glühenden Kohlen erhitzt und die Verbrennung sodann durch entsprechende Zuleitung von Sauerstoff so geregelt, dass während der ganzen Verbrennung, die gewöhnlich nicht über 3 Stunden dauerte, möglichst wenig freies Sauerstoffgas entweichen konnte. Nach Beendigung der Verbrennung wurde der Sauerstoffstrom noch längere Zeit durch den Apparat geleitet, darauf wurden die Kohlen entfernt, der Hahn des Gasometers geschlossen, die Verbindung zwischen dem Schwefelsäureapparate und dem Gasometer gelöst, letzteres gegen ein mit atmosphärischer Luft gefülltes, mit Kalkmilch gesperrtes Gasometer vertauscht und etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang reine atmosphärische Luft durch den Apparat geleitet, bis dieser völlig erkaltet war. Bei einigen Versuchen wurde die Luft mittelst eines Aspirators ausgewechselt; wir zogen es aber später vor, uns eines mit Luft gefüllten Gasometers zu bedienen, um dem Vorwurfe zu begegnen, dass die durchgesaugte kohlensäurehaltige Luft während ihres Durchganges durch die zur Reinigung derselben bestimmte Kalíröhre nicht völlig von Kohlensäure befreit worden sei und auf diese Weise zu einem Fehler Veranlassung gegeben habe.

Dass der Sauerstoff völlig durch die atmosphärische Luft aus dem Apparate verdrängt worden sei, erkennt man leicht daraus, dass die letzte gewogene Kaliröhre, in welcher weder Kohlensäure noch Wasser condensirt werden, nach Beendigung des Versuches wieder ihr ursprüngliches Gewicht zeigt. Dieses Mittel ist um so sicherer, als gerade aus den letzten Röhren der Sauerstoff am spätesten verdrängt werden muss.

Wir gehen jetzt zu den einzelnen Versuchen über.

reinsten, aus breiten Blättern bestehenden Massen, wurden, nach möglichst feinem Zerreiben, der von den Herren Dumas und Stass angewandten Reinigung unterworfen, mit Kali geschmolzen, ausgewaschen, mit Königswasser ausgekocht und zuletzt in einem Chlorstrome der Weissglühhitze ausgesetzt. Das Königswasser färbte sich dabei kaum merklich und die abgegossene Flüssigkeit gab, mit Ammoniak gesättigt, nur einen höchst unbedeutenden Niederschlag. Das Glühen im Chlorstrome ergab sich für unsern Graphit als überflüssig, es bildete sich keine Spur von Chloreisen; nachdem das Chlor 2 Stunden lang auf den glühenden Graphit eingewirkt hatte, wurde letzterer mit Wasser aus der Röhre gespült, um ihn von etwa anhängenden löslichen Substanzen und Chlor zu befreien, allein das Wasser gab weder mit Kaliumeisencyanür noch mit Gallustinctur eine Reaction, es zeigte nur einen unbedeutenden Chlorgehalt. Beim Verbrennen hinterliess der gereinigte Graphit nichts als Kieselerde in schneeweissen wolligen Flocken, welche bei mehreren Versuchen einzelne Graphitblättchen eingemengt enthielt, die durch den Kieselerdeüberzug gegen die Verbrennung geschützt worden waren. Die grosse Reinheit des von uns angewandten Graphits, vermöge deren die Blättchen von den Reagentien nicht corrodirt worden waren, ist wahrscheinlich die Ursache davon, dass wir beim Abwägen des zur Verbrennung bestimmten Graphits durchaus keinen Schwierigkeiten begegneten, indem wir unsern Graphit nicht merklich hygroskopisch fanden. Wir drückten den Graphit in etwas feuchtem Zustande in den Platinnachen möglichst fest ein und erhitzten ihn dann vorsichtig über der Lampe bis zum stärksten Glühen. Nach dem Erkalten unter einer Glocke über Schwefelsäure wurde er im Schiffchen gewogen. Das Gewicht fand sich bei zwei Versuchen unverändert wieder, als die Wägung nach Verlauf einer Viertelstunde wiederholt wurde, während welcher der Graphit im unbedeckten Schiffchen auf der Wage gelegen hatte. Den zu unseren Versuchen angewandten künstlichen Graphit verdanken wir der Güte des Hrn. Oberbergrath Kriegar; er war in grossen Blättern krystallisirt und wurde derselben Reinigung wie der natürliche unterworfen.

a) *Natürlicher Graphit.*

1) 1,5746 Gr. Graphit hinterliessen 0,0370 Kieselerde mit igen eingemengten Graphitschuppen.

r erste Kaliapparat hatte zugenommen um 5,6095 Gr.
r zweite — — — 0,0234 —
s erste Rohr — — — 0,0029 —
s zweite — — — — 0,0009 —
s dritte — — — — 0,0000 —

1,5376 Gr. Kohlenstoff = 5,6367 Gr. Kohls.
Atomgewicht = 75,02.

2) 1,6578 Gr. hinterliessen 0,0084 Kieselerde, worin noch s Graphitschüppchen eingehüllt war.

r erste Kaliapparat hatte zugenommen um 6,0185 Gr.
r zweite — — — 0,0183 —
s erste Kalirohr — — 0,0015 —
s zweite — — — — 0,0001 —

1,6494 Gr. Kohlenstoff = 6,0384 Gr. Kohlens.
Atomgewicht = 75,18.

3) 1,4580 Gr. hinterliessen 0,0075 Kieselerde.

r erste Kaliapparat hatte zugenommen um 5,30325 Gr.
r zweite — — — 0,00900 —
s erste Rohr — — 0,00250 —
s zweite — — — 0,00100 —

1,4505 Gr. Kohlenstoff = 5,31575 Gr.
Atomgewicht = 75,05.

b) *Künstlicher Graphit.*

4) 1,9040 Gr. gaben 0,0105 unverbrennlichen Rückstand.

r erste Kaliapparat hatte zugenommen um 6,9235 Gr.
r zweite — — — 0,0075 —
s erste Rohr — — — 0,0035 —
s zweite — — — — 0,0010 —

1,8935 Gr. Kohlenstoff = 6,9355 G. Kohlens.
Atomgewicht = 75,10.

Das Mittel der 4 Graphitverbrennungen giebt das Atomgewicht des Kohlenstoffes = 75,087.

Das Mittel aus allen 9 Verbrennungen aber giebt das Atom-

gewicht = 75,054 oder fast genau = 75,0, und wir stehen nicht an, letztere Zahl für die richtige zu halten.

Es könnte ein Einwurf gegen die Zuverlässigkeit dieser Zahl vielleicht von dem Aschengehalte der Diamanten, so wie des Graphits hergenommen werden. Man könnte annehmen, dass die erhaltene Kieselerde vielleicht erst aus Silicium, der wahrscheinliche Eisenoxydgehalt der Diamantasche aber aus Eisen entstanden seien. Dieser Einwand würde zu Gunsten der alten Zahl sein. Indessen ist leicht zu übersehen, dass die Berücksichtigung der Aschengehalte in dieser Beziehung nur eine höchst unbedeutende Aenderung des Resultates herbeiführen könnte. Wir wollen beispielsweise annehmen, die Hälfte des Aschenrückstandes bestände aus aufgenommenem Sauerstoff, so dass wir von den verbrannten Substanzen aus die Hälfte des Aschengehaltes abziehen dürften. Wir würden in diesem Falle bei den drei ersten Diamantverbrennungen folgende Zahlen erhalten haben:

1) 0,8062 Diamant,
0,0010 gewogener Aschenrückstand,
0,0005 wirklicher Aschengehalt,
0,8057 Kohle = 2,9467 Kohlensäure,
At. = 75,21, während wir fanden 75,19.

2) 1,0867 Diamant,
0,0009 gewogener Aschenrückstand,
0,00045 wirklicher Aschengehalt,
1,08625 Kohlenstoff = 3,9875 Kohlensäure.
At. 74,88, während wir fanden 74,84.

3) 1,3575 Diamant,
0,0018 gewogener Aschenrückstand,
0,0009 wirklicher Aschenrückstand,
1,3566 Kohlenstoff = 4,9659 Kohlensäure.
At. 75,17, während wir fanden 75,10.

Man sieht aus diesen Beispielen, dass die Unsicherheit, in welcher wir uns hinsichtlich des Zustandes, in welchem die Bestandtheile der Asche im Diamant enthalten sind, befinden, durchaus keinen merklichen Einfluss auf das Resultat haben kann, denn jedenfalls musste derselbe noch weit geringer sein,

als wir beispielsweise angenommen haben. Was aber den Graphit anbetrifft, so wird die gewiss höchst wahrscheinliche Annahme, dass die Kieselerde schon als solche und keineswegs als Silicium darin enthalten sei, durch die Uebereinstimmung seiner Verbrennungsproducte mit denen des Diamants, ungeachtet des beträchtlichen Aschenrückstandes, vollkommen bestätigt.

Obwohl durch ältere und neuere Versuche, insbesondere durch die der Herren Dumas und Stass, hinlänglich festgestellt ist, dass bei der Verbrennung des Diamants so wie bei der des Graphits kein Wasser gebildet wird, so wollten wir doch die Gelegenheit, uns durch eigene Versuche von dieser Thatsache zu überzeugen, nicht versäumen. Wir haben deshalb sowohl bei einer Graphitverbrennung als bei einer Diamantverbrennung, bei welchen auf das Sorgfältigste der Zutritt von feuchter Luft zum geglühten Kupferoxyd abgehalten worden war, die Chlorcalciumröhre gewogen. Bei der Graphitverbrennung wog das Chlorcalciumrohr:

vor dem Versuche 31,5725 Gr.

nach dem Versuche 31,5730 —

Bei der Diamantverbrennung:

vor dem Versuche 31,57375 Gr.

nach dem Versuche 31,57400 —

Es hatte also keine Wasserbildung stattgefunden.

Organische Analyse.

Wir haben schon im Eingange dieser Abhandlung darauf hingewiesen, dass das alte Atomgewicht in den zahlreichen Analysen, welche nach demselben berechnet sind, eine feste Stütze zu haben scheine. Betrachtet man indessen den Einfluss, welchen die Herabsetzung der Zahl auf die Berechnung der Formeln ausüben kann, etwas näher, so überzeugt man sich leicht, dass die Aenderung für die grosse Mehrzahl der organischen Verbindungen ohne merklichen Einfluss ist, denn bei Verbindungen, deren Kohlenstoffgehalt unter 40 p.C. liegen, fallen die entstehenden Differenzen innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler. Nun sind aber grade diese weniger kohlenstoffreichen Substanzen bisher am sorgfältigsten studirt und ihre Formeln durch Bestimmungen der Sättigungscapacität festgestellt worden. Bei den kohlenstoffreicheren Säuren, Benzoësäure,

Zimmtsäure u. s. w., zeigt zwar die Berechnung nach den neuen Atomgewichte Verluste an, welche man bei dem bisherigen Verfahren erlitten hat, es haben aber die Herren Dumas und Stass an mehreren Beispielen gezeigt, und wir werden es bestätigen, dass diese Verluste keineswegs von solcher Bedeutung sind, um eine Aenderung der für diese Körper angenommenen Formeln nöthig zu machen. Im Gegentheil bringt das neue Atomgewicht, während es einen Verlust im gefundenen Kohlenstoffe nachweist, die gefundenen Wasserstoffgehalte mit den berechneten gewöhnlich in vollkommenere Uebereinstimmung. Bei einer Anzahl sehr kohlenstoffreicher Körper aber, deren Formeln eine Aenderung werden erleiden müssen, bietet die Analyse hinreichende Schwierigkeiten dar, um die dabei stattgehabten Verluste an Kohlenstoff genügend zu erklären.

Das alte Atomgewicht hat die bei dem bisherigen Verfahren der Analyse so leicht möglichen Kohlenstoffverluste, deren Quelle Dumas und Stass, wie es scheint, sehr richtig bezeichnet haben, verdeckt. Das neue Atomgewicht zeigt die Nothwendigkeit, die Verbrennungen stets im Sauerstoffstrome vorzunehmen. Bei dieser Methode werden, in sofern nur die zu verbrennenden Substanzen wirklich rein sind und die gehörige Sorgfalt auf die Verdichtung der Kohlensäure verwandt wird, Resultate erhalten, deren Uebereinstimmung mit der Berechnung nach den neuen Atomgewichte in der That nichts zu wünschen übrig lässt.

Wir wollen zunächst einige Beispiele von der Geringfügigkeit des Einflusses geben, welchen die Veränderung des Atomgewichtes auf Körper mit nicht sehr hohem Kohlenstoffgehalte äussert.

Rohrzucker.

Alt. Atg.		in 100 Th.	Neues Atg.		in 100 Th.
C_{12} =	917,22	42,77	C_{12} =	900,00	42,11
H_{22} =	137,27	6,40	H_{22} =	137,27	6,42
O_{11} =	1100,00	50,83	O_{11} =	1100,00	51,47
	2154,49	100,00.		2137,27	100,00.

Bei der Analyse erhielten wir von 0,415 Gr. Zucker 0,641 Kohlensäure, 0,242 Wasser; diess beträgt

nach dem alten Atg.	nach dem neuen Atg.
42,74 p. C. Kohlenstoff	42,15 p. C. Kohlenstoff
6,47 — Wasserstoff	6,47 — Wasserstoff.

Citronensäure. Der eine von uns hat vor Kurzem eine Arbeit

über die Zusammensetzung der Citronensäure *) bekannt gemacht und sich bei seinen Berechnungen des alten Atomgewichtes bedient. Wir wollen zeigen, dass die nach dem neuen Atomgewichte berechneten Formeln eben so gut mit den dort entwickelten Ansichten übereinstimmen.

	Alt. Atg.	in 100 Th.	Neues Atg.	in 100 Th.
C_{12} =	917,22	34,77	900,00	34,29
H_{20} =	124,79	4,56	124,79	4,76
O_{16} =	1600,00	60,67	1600,00	60,95
	2642,01	100,00	2624,79	100,00

Bei der Analyse gaben 0,4905 Substanz 0,612 Kohlensäure und 0,2065 Wasser; diess ist

nach dem alten Atg.		nach dem neuen Atg.
34,55	C.	34,02
4,67	H.	4,67

Die Differenz zwischen den gefundenen und den berechneten Kohlenstoffgehalten ist also in beiden Fällen fast genau dieselbe.

Anders verhält es sich allerdings bei sehr kohlenstoffreichen Substanzen, und diese können, in sofern ihre Atomgewichte aus anderen theoretischen Gründen feststehen, als Mittel zur Entscheidung der Frage über das wahre Atomgewicht des Kohlenstoffes dienen. Wir haben einige Körper dieser Art, namentlich die Benzoësäure, deren Formel wohl zu den sichersten gehört, in dieser Beziehung analysirt. Wir bedienten uns dabei, wie bei den so eben angeführten Analysen, des Hess'schen Apparates und wandten, um durch Verbrennung grösserer Mengen dem Resultate mehr Sicherheit geben zu können, gegen 4 Fuss lange Verbrennungsröhren an. Die Verbrennung wurde so geleitet, dass während derselben kein Sauerstoff durch den Apparat entweichen konnte und Alles sich in den ersten Kugeln des mit sehr concentrirter Kalilauge gefüllten Kaliapparates verdichtete. Hinter den Kaliapparat war zuerst eine Uförmige, mit Kalihydrat angefüllte und gewogene Röhre gelegt, hinter diese eine zweite, nicht gewogene, um das Eindringen von Feuchtigkeit und Kohlensäure in den Apparat zu verhindern. Diess ist die Einrichtung des Apparates, welche wir von nun an stets anzuwenden gedenken. Wir bemerken dabei, dass das erste Kalirohr in keinem Falle über 4—5 Milligr.

*) Dies. Journ. XXIII. 60.

an Gewicht zunahm, da die gesättigte Kalilauge nur sehr wenig Wasser an das durchströmende Gas abgeben kann. Wir legen auf die Concentration der Kalilauge ein besonderes Gewicht, da wir Ursache haben zu fürchten, dass die gewöhnlich benutzte Lauge von 1,28—1,30 ihrem Zwecke nicht so vollkommen entspricht.

Benzoësäure, aus Pferdeharn dargestellt, von ausgezeichneter Reinheit. Sie wurde bei 100° im luftleeren Raume getrocknet.

0,924 Gr. gaben 0,414 Wasser, 2,332 Kohlensäure.

Nach dem alten Atg.			Nach dem neuen Atg.	
	ber.	gef.	ber.	gef.
C =	69,26	69,78	C = 68,86	68,83
H =	4,86	4,97	H = 4,91	4,97.

Die Analyse wurde, ohne Berücksichtigung des Wasserstoffes, mit fast absolut gleichem Resultate, hinsichtlich des Kohlenstoffes wiederholt. Es gaben nämlich 0,679 Gr. 1,710 Kohlens. = 69,79 p. C. nach dem alten Atomgewichte.

Dieselbe Säure hat der eine von uns früher blos mit Kupferoxyd ohne Anwendung von Sauerstoff analysirt. (*D. Journ. XIII. 423.*) Es wurden dabei 69,42 p. C. Kohlenstoff gefunden, also jedenfalls schon mehr, als die Berechnung voraussetzt.

Zimmtsäure, aus Storax bereitet, durch Destillation, Auspressen zwischen mit Alkohol befeuchtetem Papier und wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt, von vorzüglicher Schönheit. Bei 100° im luftleeren Raume getrocknet.

0,832 Gr. gaben 0,406 Wasser und 2,225 Kohlensäure.

Nach dem alt. Atg.			Nach dem neuen Atg.	
	ber.	gef.	ber.	gef.
C =	73,38	73,94	72,96	72,93
H =	5,33	5,43	5,40	5,43.

Indifferentes Nelkenöl. 1,5775 Gr. (deren Verbrennung 5 Stunden dauerte) gaben 5,100 Kohlensäure und 1,680 Wasser.

Nach dem alt. Atg.			Nach dem neuen Atg.	
	ber.	gef.	ber.	gef.
C_5 =	88,46	89,37	88,25	88,24
H_8 =	11,54	11,82	11,75	11,82
	100,00	101,19	100,00	100,06.

Um zu sehen, ob sich gleiche Resultate auch bei geringeren

Mengen würden erhalten lassen, wurden noch zwei Verbrennungen desselben Oele gemacht.

0,2605 Gr. gaben 0,842 C̈ und 0,276 Ḣ=88,15 C, 11,77 H.

0,25575 Gr. gaben 0,826 C̈ und 0,270 Ḣ=88,09 C, 11,72 H.

Naphtalin.

0,654 Gr. aus Steinkohlentheer bereitetes, durch sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren und Sublimation gereinigtes Naphtalin gaben 0,369 Gr. Wasser und 2,244 Gr. Kohlensäure. Das für sich aufgefangene Wasser besass deutlich Naphtalingeruch, es musste also jedenfalls eine Spur von Naphtalin der Verbrennung entgangen sein, und es war ein zu niedriger Kohlenstoffgehalt und zu hoher Wasserstoffgehalt zu erwarten. Dennoch gab die Berechnung nach dem alten Atomgewicht, wie folgende Vergleichung zeigt, einen viel zu hohen Kohlenstoffgehalt.

	Altes Atomgewicht.		Neues Atomgewicht.	
	ber.	gef.	ber.	gef.
C =	93,87	94,87	93,76	93,58
H =	6,13	6,27	6,24	6,27
	100,00	101,14	100,00	99,85.

Man sieht, dass die in allen diesen Versuchen erhaltenen Differenzen zwischen den berechneten und den gefundenen Zahlen entschieden zu Gunsten des neuen Atomgewichtes sind.

Wir haben ferner noch zwei Verbrennungen von Naphtalin ohne Anwendung von Sauerstoff ausgeführt und wollen die Resultate derselben, die in mehrfacher Beziehung entscheidend sind, hier angeben. Der Wasserstoffgehalt des Naphtalins von 6,25 p. C. steht nach vielen Analysen, worunter wir nur die von Mitscherlich nennen wollen, fest. Wir durften also im Naphtalin 93,75 p. C. Kohlenstoff annehmen, und das Resultat der Verbrennung musste ein fast eben so sicheres Mittel zur Bestimmung des Atomgewichtes des Kohlenstoffes abgeben als die Verbrennung von reinem Kohlenstoff. Nur durch den Umstand musste die Genauigkeit der Bestimmung beeinträchtigt werden, dass eine nicht so grosse Menge von Substanz verbrannt werden konnte als von Diamant oder Graphit. Die Anwendung von Sauerstoff wurde bei diesen Analysen vermieden, weil es unsere Absicht war, durch dieselben entweder darzuthun, dass man mit blossem Kupferoxyd gleiche Resultate wie bei Anwen-

dung von gasförmigem Sauerstoff erhalten könne, oder, wenn diess nicht der Fall wäre, die Ursache der Differenz zwischen den Ergebnissen beider Methoden nachzuweisen.

0,702 Gr. Naphtalin gaben 2,406 Kohlensäure und 0,397 Wasser. Hiernach enthielte das Naphtalin:

Wasserstoff	6,28
Kohlenstoff (n. A.)	93,47
	99,75.

Die angewandte Menge Naphtalin enthält wirklich, nach Abzug des Wasserstoffes, 0,658 Kohlenstoff. Hieraus ergäbe sich für den Kohlenstoff das Atomgewicht = 75,28.

0,750 Gr. Naphtalin gaben ferner 2,570 Kohlensäure und 0,423 Wasser. Hieraus ergiebt sich:

Wasserstoff	6,26
Kohlenstoff (n. A.)	93,45
	99,71.

Die Menge des verbrannten Kohlenstoffes betrug 0,703 Gr. Hieraus würde sich das Atom des Kohlenstoffes = 75,30 ergeben.

Es war leicht, den Grund aufzufinden, weshalb diese Versuche einen etwas niedrigeren Kohlenstoffgehalt gegeben hatten als die Rechnung voraussetzt. Nach Beendigung des letzten Versuches stellten wir den Apparat nochmals zusammen, verbanden das hintere Ende der Verbrennungsröhre mit dem Gasometer, umgaben das Rohr von Neuem mit glühenden Kohlen und leiteten so lange Sauerstoffgas durch den Apparat, bis alles reducirte Kupfer verbrannt war, worauf das Sauerstoff durch einen Strom trockner Luft ausgetrieben wurde. Wir erhielten jetzt noch 0,007 Gr. Kohlensäure. Es war also anfangs Kohlenstoff unverbrannt zurückgeblieben. Rechnen wir diese 7 Milligr. zu der zuerst erhaltenen Menge von Kohlensäure, so erhalten wir 2,577 Kohlensäure = 93,71 p. C. Kohlenstoff, und das Atomgewicht des letztern wird = 75,08.

Wir wollen bei dieser Gelegenheit noch einen Versuch anführen, den wir in der Hoffnung angestellt hatten, durch eine leichte Operation reine Kohle darzustellen, und der darin bestand, dass reine Zuckerkohle der heftigsten Glühhitze ausgesetzt wurde. Der Erfolg zeigte, dass es auf keine Weise möglich sei, den Wasserstoff und Sauerstoff völlig daraus zu

entfernen. Die Resultate der Untersuchung der geglühten Kohle enthalten indessen ebenfalls eine Bestätigung des neuen Atomgewichtes.

0,642 Gr. stark geglhüte Zuckerkohle, im luftleeren Raume erkaltet und mit jeder Vorsichtsmaassregel gewogen, so dass kaum eine Anziehung von Wasser denkbar war, gaben bei der Verbrennung 2,2905 Gr. Kohlensäure und 0,037 Gr. Wasser. Der Apparat war auf das sorgfältigste durch Auspumpen bei Glühhitze ausgetrocknet, so dass wir diesen und die folgenden Versuche in Bezug auf die Wasserbestimmung als sehr genau betrachten können. Es geben die erhaltenen Verbrennungsproducte

nach dem alten Atg.	nach dem neuen Atg.
98,6$\frac{0}{0}$ C.	97,3$\frac{0}{0}$ C.
0,6$\frac{0}{0}$ H.	0,6$\frac{0}{0}$ H.
0,8$\frac{0}{0}$ O.	2,1$\frac{0}{0}$ O.

Die Kohle wurde darauf nochmals drei Stunden lang im Sefström'schen Gebläseofen der heftigsten Glühhitze ausgesetzt, darauf sogleich in den luftleeren Raum über Schwefelsäure gebracht und die zur Analyse bestimmten Stücke in einer Glasröhre abgewogen.

0,895 Gr. dieser Kohle lieferten 3,261 Gr. $\ddot{C}$ und 0,018 Wasser. Diess würde nach dem alten Atomgewichte schon mehr Kohlenstoff betragen, als Kohle angewandt worden ist, nämlich 100,7 p. C. C und 0,2$\frac{0}{0}$ H. Da die Kohle aber doch höchst wahrscheinlich noch Sauerstoff enthielt, so liegt hierin ein neuer Beweis für die Richtigkeit des neuen Atomgewichtes. Die Zahl 75,0 giebt für die Zusammensetzung der zuletzt erwähnten Kohle, 99,3$\frac{0}{0}$ C, 0,2$\frac{0}{0}$ H, 0,5$\frac{0}{0}$ O.

Nachschrift.

Das neue, von uns bestätigte Atomgewicht wird, wie es scheint, nicht sofort allgemein angenommen werden. Wir erfahren, dass sowohl Berzelius als Liebig auf verschiedenen Wegen, jedoch nicht durch Versuche über Verbrennung von Kohle, zu dem Resultate gekommen sind, dass dasselbe unrichtig sei und dass die wahre Zahl zwischen der alten und der neuen in der Mitte liege. Dagegen erhält das neue Atomgewicht eine Bestätigung durch die

Untersuchungen von Mitscherlich über die Zusammensetzung des Benzins und des Naphtalins, aus welchen sich ergeben hat, dass in der Kohlensäure nicht über 27,30 p. C. Kohlenstoff enthalten sind. (S. Mitscherlich's *Lehrbuch d. Chemie, 4. Aufl. S. 138. Anmerk.*) Aus dieser Zahl würde für den Kohlenstoff das Atomgewicht 75,10 folgen, was mit unseren Bestimmungen sehr nahe übereinkommt.

Wir sind nicht im Stande, in der von Dumas und Stass so wie von uns angewandten Methode einen Fehler zu finden, und für uns muss daher die Zahl 75,0, so lange man uns nicht einen Principfehler nachzuweisen vermag, diejenige bleiben, deren wir uns künftig bei unseren Rechnungen bedienen werden. Die indirecten Methoden, deren die zuerst genannten ausgezeichneten Naturforscher sich bei ihren abweichenden Bestimmungen bedient haben, werden nach unsrer Ueberzeugung, auch bei der geschicktesten Anwendung, nie ein so sichres Resultat zu liefern im Stande sein, als die so einfache directe Verbindung des Kohlenstoffes mit dem Sauerstoffe.

Die in diesem Journ. Bd. XXII. S. 300 nach den *Compt. rend.* gegebene Nachricht von den Versuchen der Herren Dumas und Stass enthielt nur die allgemeinen Resultate ihrer Versuche. Die Wichtigkeit des Gegenstandes macht es jedoch nöthig, unsere Leser auch, so weit es zur Beurtheilung der Resultate erforderlich ist, mit den Details der Arbeit der französischen Chemiker bekannt zu machen, welche wir dem seit der ersten Mittheilung uns zugekommenen Januarhefte der *Ann. d. chim.* auszugsweise entnehmen.

Graphit.

Der angewandte natürliche Graphit von Ceylon war durch Glühen mit Aetzkali, Auswaschen mit Wasser und Salzsäure, Sieden mit Königswasser und mindestens 18stündiges Glühen in einem Chlorstrome gereinigt. Es entwickelte sich dabei Chloreisen und Chlorsilicium während der ersten vier Stunden, während der letzten Zeit ging nur reines Chlor hindurch. Der zu verbrennende Graphit wurde in ein Platinschiffchen gebracht und dieses in eine Röhre eingesetzt, die bereits ein Gemenge von Kupferoxyd und 15 Gr. geschmolzenem chlorsauren Kali enthielt. Vor das Schiffchen wurde reines Kupferoxyd gebracht,

e Röhre mit einem Kupferbleche umgeben und während der auer der Verbrennung, die sieben Stunden dauerte, roth-lühend erhalten. Nach Beendigung des Versuches fand sich ı Schiffchen kein wägbarer Rückstand.

1) 1,000 Graphit gaben

im 1. Liebig'schen Apparate	3,636	Gr.
im 2. — —	0,018	-
im Kalirohre	0,017	-
	3,671	Gr. Kohlensäure.

Angenommen, dass die Kohlensäure 27,67 Kohlenstoff ent-elte, so würde diese Menge 1015,76 Kohlenstoff darstellen, ährend wirklich nur 1000 angewandt worden sind.

Nimmt man dagegen an, dass die Kohlensäure nur 27,27 ohlenstoff enthält, so findet man für 3,671 Kohlensäure 1001 ohlenstoff, was bis auf ein Tausendtheil genau die angewandte lenge ist.

Das aus diesem Versuche abgeleitete Atomgewicht ist 74,88.

2) Bei einem zweiten Versuche wurde eine Röhre mit chwefelsäure vor die Kaliapparate gebracht, um die hygro-opische Wirkung des Chlorcalciums zu unterstützen.

0,998 Graphit gaben

im 1. Kaliapparate	3,639	Gr.
im 2. —	0,008	-
im Kalirohre	0,013	-
	3,660	Gr. Kohlensäure.

Atomgewicht = 74,98.

3) Bei einem dritten Versuche hinterliess der gereinigte raphit einige in der Masse desselben zerstreut gewesene ındkörner.

1,000 Graphit von Ceylon hinterliessen 0,006 weisse Sand-rner; die verbrannten 0,994 Kohlenstoff gaben

im 1. Kaliapparate	3,630	Gr.
im 2. —	0,005	-
im Kalirohr	0,010	-
	3,645	Gr. Kohlensäure.

Atomgewicht = 74,996.

4) Bei diesem Versuche wurde sorgfältig gereinigter gas-miger Sauerstoff aus einem Gasometer durch die Verbrennungs-hre geleitet. Die Verbrennung geschah in einer Porcellan-

röhre. Zur Aufsammlung der Verbrennungsproducte dienten 1) eine mit Bimssteinstücken, die mit Schwefelsäure befeuchtet waren, angefüllte Röhre; 2) ein grosser Liebig'scher Apparat; 3) ein kleinerer Liebig'scher Apparat; 4) eine Röhre mit Bimssteinstücken, die mit Kali befeuchtet waren; 5) eine Röhre mit trocknem Kali; 6) eine Röhre mit Bimsstein, der mit Schwefelsäure befeuchtet war. Der Apparat endigte mit einer mit Kalistücken gefüllten Röhre zur Abhaltung der Feuchtigkeit und Kohlensäure aus der Atmosphäre. Nach Beendigung des Versuches wurde lange Zeit trockne und reine atmosphärische Luft durch den Apparat geleitet, um allen Sauerstoff zu verdrängen.

1,216 Gr. natürlicher Graphit gaben

im 1. Kaliapparate	4,402 Gr.
im 2. —	0,042 -
im Kalirohre	0,015 -
	4,461 Gr. Kohlensäure.

Atomgewicht = 74,946.

5) 1,472 Gr. Graphit hinterliessen 0,001 sandigen Rückstand; die verbrannten 1,471 Gr. Kohlenstoff lieferten

im 1. Kaliapparate	5,359 Gr.
im 2. —	0,016 -
in einer Röhre mit trocknem u. flüssigem Kali	0,020 -
	5,395 Gr. Kohlensäure.

Atomgewicht = 74,97.

Künstlicher Graphit.

Dieser Graphit hatte sich in einem mit Holzkohlen betriebenen Hohofen gebildet und wurde aus einer Eisenmasse ausgeschieden, durch Kochen mit Salzsäure, welche das meiste Eisen auflöste. Der Rückstand wurde mit Königswasser und dann mit starker Kalilauge gekocht. Zuletzt wurde er in einem Chlorstrome geglüht, wobei sich Chloreisen und Chlorsilicium entwickelten. Er enthielt nach dieser Behandlung noch einige Spuren von eingemengtem Kieselsand. Der gereinigte Graphit erschien in schönen breiten Blättern, die aber hie und da angegriffen waren.

1) 0,993 Gr. hinterliessen 0,001 Kieselsand; die verbrannten 0,992 Kohle lieferten:

im 1. Kaliapparate	3,621 Gr.	
im 2. —	0,008 -	
im Kalirohre	0,013 -	
	3,642 Gr.	Kohlensäure.

Atomgewicht = 74,87.

2) Ein zweiter Versuch gab das gleiche Resultat. 0,999 Gr. künstlicher Graphit hinterliessen 0,001 Sand. Die verbrannten 0,998 Kohle lieferten 3,662 Gr. Kohlensäure.

Atomgewicht = 74,92.

3) 1,665 Gr. Graphit, in gasförmigem Sauerstoff verbrannt, gaben 0,005 Rückstand; die 1,660 reine Kohle lieferten 6,085 Gr. Kohlensäure.

Atomgewicht = 75,02.

4) 1,465 Gr. reiner Graphit gaben 5,369 Kohlensäure.

Atomgewicht = 75,05.

Dieser Versuch diente zugleich dazu, die Abwesenheit von Wasserstoff im Graphit darzuthun. Die gebildete Kohlensäure setzte in einer mit Bimssteinstücken, die mit Schwefelsäure befeuchtet waren, angefüllten Röhre nur 0,002 Wasser ab, was unstreitig als unvermeidlicher Versuchsfehler betrachtet werden kann.

Diamant.

Alle Diamantverbrennungen wurden in einer Porcellanröhre mittelst eines Sauerstoffstromes vorgenommen, der auf die schon früher angegebene Weise gereinigt worden war. Die gebildete Kohlensäure wurde aus der Verbrennungsröhre noch durch eine zweite, mit glühendem Kupferoxyd gefüllte Röhre geleitet. Bei dem ersten Versuche wurden zwei Kaliapparate angewandt, später nur einer, um die leeren Räume des Apparates möglichst zu vermeiden, die immer insofern einige Unsicherheit herbeiführen, als man die Temperatur der darin enthaltenen Luft nicht genau kennt.

1)	0,717 Gr.	Diamant in Bruchstücken,
	0,009 -	Rückstand im Schiffchen,
	0,708 -	verbrannter Diamant.

2,532 Gr. Kohlensäure im ersten Kaliapparate,
0,017 - — im zweiten —,
0,042 - — im ersten Kalirohre,
0,007 - — im zweiten —,

2,598 Gr. Kohlensäure.
Atg. = 74,91.

2) 0,865 Gr. rohe Diamanten, nach langem Sieden in Königswasser und gelinden Glühen gewogen,
0,001 - röthliche Asche,
0,864 - Kohle,
3,1675- Kohlensäure.
Atg. = 75,01.

3) 1,221 Gr. rohe Diamanten, nach langem Kochen mit Königswasser und gelinden Glühen gewogen,
0,002 - Asche,
1,219 - wirkl. Kohlenstoff,
4,465 - Kohlensäure.
Atg. = 75,10.

4) 1,233 Gr. mit Königswasser gekochte und geglühte Diamanten, zwei grosse rohe und drei etwas gefärbte geschnittene Steine,
0,001 - röthliche Asche,
1,232 - wirklicher Kohlenstoff,
4,517 - Kohlensäure im Ganzen, durch doppelte Wägung auf der Fortin'schen Wage erhalten,
0,001 - Wasser, welches vom Wasserstoffe des Diamants herrühren könnte.

1,232 Gr. Kohle hätten nach Berzelius geben müssen:
4,454 Gr. Kohlensäure,
nach dem neuen Atg. 4,517 —
Wir haben erhalten: 4,517 —
Atg. = 75,00.

5) 1,377 Gr. rohe Diamanten in kleinen Körnern, mit Königswasser gekocht u. geglüht,

0,002 Gr. Asche,
1,375 - wirklicher Kohlenstoff,
0,001 - Wasser,
5,042 - Kohlensäure, im Ganzen gewogen durch doppelte Wägung auf der Fortin'schen Wage,
5,041 - auf dieselbe Weise wiederholte Wägung,
5,042 - bei Wägung der einzelnen Apparate.

Atg. = 74,99.

Das Mittel sämmtlicher Versuche der Herren Dumas und tass giebt das Atomgewicht des Kohlenstoffes = 74,97. Das ittel aus dieser Zahl und der von uns erhaltenen giebt 75,02.

Organische Analyse.

Die Verf. haben eine Reihe von Verbrennungen sehr kohnstoffreicher Substanzen mit Hülfe von Sauerstoff angestellt. ie bedienten sich dabei eines Apparates, bei welchem im Rohre lbst aus chlorsaurem Kali Sauerstoff entwickelt wurde und ssen Beschreibung wir übergehen können, da er jedenfalls vollkommener ist, als der bei uns hinreichend bekannte Hess'he Apparat.

Wir lassen die erhaltenen Zahlen folgen, welche mit dem euen Atomgewichte und, soweit wir die Analysen wiederholt aben, auch mit unseren Resultaten in vollkommener Uebereinimmung stehen.

Naphtalin.

1) 8,500 Gr. Naphtalin aus Harz gaben 0,281 Wasser und ,724 Kohlensäure.

	Altes Atomgew.	Neues Atomgew.
C	95,40	94,02
H	6,24	6,24
	101,64	100,26.

2) 0,713 Gr. Naphtalin gaben 0,406 Wasser und 2,453 ohlensäure.

	Altes Atomgew.	Neues Atomgew.
C	95,2	93,8
H	6,3	6,3
	101,5	100,1.

3) 0,736 Gr. Naphtalin gaben 0,417 Wasser und 2,537 ohlensäure.

	Altes Atomgew.	Neues Atomgew.
C	95,38	93,86
H	6,29	6,29
	101,67	100,15.

4) 0,700 Gr. Naphtalin gaben 0,398 Wasser u. 2,409 Kohlensäure.

	Altes Atomgew.	Neues Atomgew.
C	95,22	93,84
H	6,31	6,31
	101,53	100,15.

Berechnet man die Zusammensetzung des Naphtalins mit dem neuen Atomgewichte nach der Formel $C_{20}H_{16}$, so findet man:

	Ber.	Mittel der Analysen.
C_{20}	1500	1501
H_{16}	100	100,6
	1600	1601,6.

Nach dem alten Atomgewichte würde die Berechnung geben:

		Mittel der Analysen.
C_{20}	1530	1553,4
H_{16}	100	102,4
	1630	1655,8.

Benzin.

1,171 Gr. Benzin, in einer verschlossenen Kugel abgewogen, so dass das Kupferoxyd stark erhitzt werden konnte, ehe der Dampf damit in Berührung kam, gaben 0,821 Wasser und 3,958 Kohlensäure.

	Altes Atomgew.	Neues Atomgew.	Ber.
C	93,53	92,2	92,3
H	7,70	7,7	7,7
	101,23	99,9	100,0.

Campher.

Unter den Analysen des Camphers, welche der eine von uns veröffentlicht hat, befindet sich eine, welche 80 p.C. Kohlenstoff gab, während die Formel nur 79,2 p. C. forderte. Man wird sich überzeugen, dass nur diese Analyse richtig war.

1) 1,011 Campher gaben 0,959 Wasser und 2,931 Kohlensäure.

	Altes Atomgew.		Neues Atomgew.	
	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
C	80,21	79,27	79,05	78,95
H	10,52	10,36	10,52	10,52
O	9,27	10,37	10,43	10,53
	100,00	100,00	100,00	100,00.

2) 1,007 Gr. Campher gaben 0,956 Wasser und 2,918 Kohlensäure.

	Altes Atomgew.		Neues Atomgew.	
	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
C	80,17	79,27	79,02	78,95
H	10,57	10,36	10,57	10,52
O	9,26	10,37	10,41	10,53
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Bei der dritten Analyse wurde zwischen die Chlorcalciumröhre und den Kaliapparat noch eine Röhre mit Schwefelsäure-amianth gebracht.

3) 1,006 Gr. Campher gaben 0,964 Wasser, wovon 0,004 der Schwefelsäure und 2,911 Kohlensäure.

	Altes Atomgew.		Neues Atomgew.	
	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
C	80,06	79,27	78,91	78,95
H	10,65	10,36	10,65	10,52
O	9,29	10,37	10,44	10,53
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Benzoësäure.

Niemand wird daran denken, die Formel der Benzoësäure ändern zu wollen, aber es ist dennoch möglich, dass die Menge des Kohlenstoffes nicht ganz richtig bestimmt und das Atomgewicht etwas zu hoch angenommen worden ist.

Diese Fehler sind leicht zu begreifen, denn wenn man bei einer unvollständigen Verbrennung Kohlenstoff verliert und dafür den erhaltenen zufolge eines unrichtigen Atomgewichtes zu hoch berechnet, so können diese Fehler sich compensiren. Diess ist in der That bei den sonst so glücklichen Analysen von Liebig und Wöhler der Fall gewesen.

Was das Atomgewicht der Benzoësäure anbetrifft, so ist leicht zu beweisen, dass das aus den Analysen der beiden

berühmten Chemiker hervorgehende besser mit dem neuen Atomgewichte der Kohle als mit dem alten übereinstimmt, abgesehen von der wahren Grösse des Atomgewichtes der Körper, welche zur Bestimmung desselben gedient haben.

Liebig und Wöhler erhielten bei 3 Analysen der Benzoësäure 69,155, 68,970, 68,902 p.C. Kohlenstoff.

Wir bedienten uns einer aus Benzoë durch Sublimation gewonnenen Säure. Sie wurde, um von ihrer Reinheit überzeugt zu sein, in benzoësaures Kali verwandelt und lange gekocht, um jede Spur von Oel zu vertreiben. Die mittelst Salpetersäure gefällte Säure wurde dann noch dreimal destillirt.

1) 1,100 Gr. Benzoësäure gaben 0,489 Wasser und 2,790 Kohlensäure.

2) 1,106 Gr. Benzoësäure gaben 0,496 Wasser und 2,797 Kohlensäure.

	Altes Atomgew.			Neues Atomgew.		
	Ber.	Gef.		Ber.	Gef.	
		1)	2)		1)	2)
C	69,25	69,98	69,97	68,86	68,96	68,96
H	4,86	4,93	4,97	4,91	4,93	4,97
O	25,89	25,09	25,06	26,23	26,11	26,07.

Vergleichen wir jetzt die beiden Atomgewichte der Säure. Die alte Zahl für den Kohlenstoff giebt 1433,78, die neue 1412,50, die Analyse des benzoësauren Silberoxyds von Wöhler und Liebig giebt ein zwischen beide Zahlen fallendes Resultat, nämlich 1420. Wir werden später auf diesen Punct zurückkommen.

Zimmtsäure.

Hr. Cahours hat auf unsere Bitte einige Analysen von sehr reiner Zimmtsäure ausgeführt, welche ihm folgende Resultate gaben:

	Säure.	Wasser.	Kohlensäure.
1)	0,900	0,444	2,402
2)	1,200	0,590	3,198.

Mit dem alten Atomgewichte geben diese Analysen:

	1)	2)	Ber.
Kohlenstoff	73,85	73,74	73,38
Wasser	5,47	5,45	5,33
Sauerstoff	20,68	20,81	21,29
	100,00	100,00	100,00.

lit dem neuen dagegen geben sie:

	1)	2)	Ber.
Kohlenstoff	72,78	72,67	72,96
Wasserstoff	5,47	5,45	5,40
Sauerstoff	21,75	21,88	21,64
	100,00	100,00	100,00.

Ir. Payen hat einen Apparat zur organischen Analyse ieben, welcher dem von Mitscherlich angewandten ähnlich, aber weit weniger vollkommen eingerichtet ist ei welchem der Sauerstoff aus einer an das hintere Ende erbrennungsröhre gebundenen Retorte entwickelt wird. Der parat hat statt der 3 mittleren Kugeln deren 5, wodurch bsorptionsfähigkeit vermehrt werden soll; hinter dieselben ch ein U förmiges Kalirohr gelegt. (*Ann. de chim. Jan.*) Er hat mittelst dieses Apparates einige Analysen von ı, bei +137° schmelzendem Cholesterin ausgeführt.

	1)	2)	3)
Substanz	0,638	0,812	0,517
Kohlensäure	1,962	2,495	1,590
Wasser	0,682	0,870	0,552.
		Altes Atg.	
Kohlenstoff	85,09	85,06	85,09
Wasserstoff	11,85	11,89	11,84
Sauerstoff	3,06	3,05	3,07
	100,00	100,00	100,00.
		Neues Atg.	
Kohlenstoff	83,86	73,79	83,86
Wasserstoff	11,85	11,89	11,84
Sauerstoff	4,29	4,32	4,30
	100,00	100,00	100,00.

XV.

Praktische Beiträge zur Galvanoplastik.

Von

Dr. SCHUBERT in Würzburg.

Ein mir kürzlich zu Gesicht gekommener, aus der *Leipz. allgem. Zeit.* in das *Gewerbeblatt f. Sachsen* aufgenommener Artikel, worin einer von Stöhrer construirten *constanten* Daniell'schen Batterie Erwähnung geschieht, gab mir Veranlassung zu folgenden Bemerkungen:

Vor längerer Zeit mit Galvanoplastik beschäftigt, versuchte ich, bei Erregung des elektrischen Stromes das Zink durch Eisen zu ersetzen. Obgleich der Process bedeutend langsamer vor sich ging, blieb ich in Betracht des ansehnlichen ökonomischen Vortheils bei diesem Metalle. Diese Versuche waren jedesmal mit Schmiedeeisen angestellt worden. Als ich aber später in Erwägung zog, dass das Gusseisen vermöge seines bedeutenden Kohlenstoffgehaltes, ähnlich dem mit anderen Metallen verunreinigten Zink, elektro-positiver sei als das reinere Schmiedeeisen, wie sich eben so auch nach Mallet eine Legirung aus 7 At. Kupfer mit 1 At. Zink elektro-negativer verhält als reines Kupfer, so stellte ich den Versuch mit Gusseisen an und fand, dass hierbei die Ablagerung des Kupfers so rasch vor sich gehe, wie bei Anwendung von Zink.

Ich hatte mich seither zur Auflösung des Eisens immer der Schwefelsäure bedient. Um aber auch diese durch eine wohlfeilere Substanz zu ersetzen, stellte ich auch hierüber Versuche an und fand, dass, freilich mit einiger Verzögerung des Processes, eine Auflösung von Kochsalz oder Glaubersalz die Schwefelsäure ersetzen könne. Das Interessanteste aber war mir, auf diese Weise eine vollkommen *constante* Kette zu erhalten, welche mehrere Tage, und ich zweifle sogar nicht, auf immer mit völlig gleicher Kraft fortwirkt, insofern man nur nebst dem Kupfervitriol das allmählig verdampfte und zersetzte Wasser, so wie das endlich aufgelöste Eisen erneuern würde; denn, verbindet sich auch das Eisen mit dem Chlor des Chlornatriums, so wird ersteres immer wieder von dem frei gewordenen Natron gefällt und von Neuem Chlornatrium gebildet, wodurch also, so zu sagen, ein *Perpetuum mobile* entstände.

Dass diess Verfahren für die Galvanoplastik einen bedeuenden Vortheil bringe, erhellt von selbst; ob aber dasselbe sich auch als constant wirkende Batterie zum Elektromagnetismus als Treibkraft eignen werde, davon habe ich mich zur Zeit noch nicht überzeugt, und weil den nöthigen Apparat zu erhalten, für mich sobald noch nicht in Aussicht steht, so haben doch vielleicht diese Bemerkungen den Nutzen, diese Erwartung durch mehrseitige Versuche widerlegt oder bestätigt zu sehen.

Bei dieser Gelegenheit erlaube ich mir, noch etwas über Verminderung der Kosten bei der Galvanoplastik anzuführen. Ich meine nämlich die Gewinnung eines wohlfeilen Kupfervitriols, welche, wenigstens wo nicht ganz im Grossen gearbeitet wird, anwendbar sein dürfte. Man erhält nach diesem Verfahren einen Kupfervitriol ohne alle Wärmeanwendung.

Man verwendet dazu die ganz billige, etwa 50 p.C. Kupfer und ziemlich wenig Eisen enthaltende Kupferasche, welche die Kupferschmiede aus ihrem Löschwasser sammeln. (Vielleicht dürften sich hierzu noch vortheilhafter die in Kupferhämmern vorkommenden Schlacken eignen.) Diese, grösstentheils schon Oxydul, verbindet sich äusserst leicht nach der Methode von Bérard mit Schwefelsäure. Man rührt sie mit verdünnter Schwefelsäure von 15 – 20° Beaumé zu dickem Brei an, den man auf grossen flachen Tellern von Steinzeug oder in Trögen von Blei oder gefirnisstem Holze möglichst ausgebreitet bei gewöhnlicher Temperatur der Luft aussetzt und öfters des Tages wendet. Nach 24 Stunden wird die Masse mit Schwefelsäure von obiger Stärke ausgewaschen, welche man nach dem Absetzen der ungelösten Theile wieder abgiesst oder ablässt und diess so oft wiederholt, bis die Kupferasche erschöpft und die Schwefelsäure hinlänglich gesättigt ist. Ersteres erkennt man daran, wenn die Masse aufhört, beim Anfeuchten immer roth zu werden, sondern schwarz bleibt, das andere am Aufhören der sauren Reaction und der gesättigten Farbe der Auflösung.

Hierzu kommt nun noch der Vortheil, dass man sich die Schwefelsäure nur zur Auflösung der ersten Portion anzuschaffen braucht, für die Folge verwendet man dazu immer die durch den galvanischen Process erschöpfte Kupfervitriollösung.

XVI.

Literarische Nachweisungen.

Ann. der Physik u. Chemie. Von Poggend. 1841. No. I.

Ueber die Verbindungen der flüchtigen Chloride mit Ammoniak. Von H. Rose.

Ueber die Bromsäure und deren Salze. Von C. Rammelsberg.

Thermochemische Untersuchungen. Von H. Hess.

Untersuchungen üb. die spec. Wärme. Von de la Rive u. Marcet.

No. II.

Ueber die Sulfantimoniate und Sulfarseniate. Von C. Rammelsberg.

Ueber die Volumentheorie. Von H. Kopp.

Ueber die Abhängigkeit der Krystallform vom Atomvolumen. Von Demselben.

Ueber die specifische Wärme zusammengesetzter Körper. Von H. Schröder.

Ueber die Gährungsfähigkeit der Zuckerarten. Von H. Rose. (Der Rohrzucker ist nicht gährungsfähig, er verwandelt sich, ehe er die Gährung erleidet, in Traubenzucker.)

Ann. der Chemie u. Pharm.. Von Wöhler und Liebig. März.

Verhalten der Fette gegen Metalloxyde; Seifen und Pflaster. Von J. Liebig.

Ueber die Metamorphose des mellithsauren Ammoniaks in höherer Temperatur. Von F. Wöhler.

Ueber die Zusammensetzung des Guano.

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf die fetten Säuren. Von Bromeis.

Ueber den Fichtelit (eine neue Art Bergtalg). *Von Demselben.*

Eigenschaften der Catechusäure; nach Untersuchungen von H. Wackenroder.

Ueber Catechin. Von C. Zwenger.

Ueber die Zusammensetzung des Catechin. Von R. Hagen.

Ueber Chromsulfuret. Von Harten.

Chem. Notizen. Von Rochleder.

XVII.

Ueber die Nothwendigkeit einer genügenden Beachtung der Krystallographie in der Chemie.

Von

HEINRICH WACKENRODER.

Allgemein anerkannt ist die grosse Bedeutung der Krystallographie für die Mineralogie. Jedermann weiss, wie manche der ausgezeichnetsten Mineralogen, namentlich Mohs und seine Nachfolger, die Krystallographie selbst zur Basis ihrer mineralogischen Systeme gemacht haben, wie sie in einer, unseres Bedünkens einseitigen Auffassung des Objects ihrer Wissenschaft zu dem merkwürdigen Extrem gelangten, welches sie das natürliche, richtiger jedoch auch das naturhistorische Mineralsystem nannten und wovon sie behaupten, dass es völlig genüge in seiner Unabhängigkeit von den übrigen Naturwissenschaften, vorzüglich der Chemie. Während dieses geschehen, hat die Krystallographie, als *Krystallbeschreibung*, in unserer Wissenschaft, gleichsam zur Wiedervergeltung, eine so unbedeutende und erfolglose Anerkennung gefunden, dass es fast als ein Wagniss erscheint, auf eine Aenderung dieses Zustandes als eine Nothwendigkeit hinzuweisen. Eine Opposition unter den Wissenschaften, zumal den Naturwissenschaften, ist jedoch ein lächerliches Beginnen, das seine kurze Abfertigung schon in der Bemerkung findet, dass wir, gemäss dem so fruchtbringenden Principe der neueren Naturforschung, uns in die Arbeit theilen müssen, um die Resultate der Forschung Aller zur Erreichung eines speciellen Zweckes benutzen zu können. Nur demjenigen, der in seine specielle Disciplin gewissermaassen vertieft ist, mag man es zu gute halten, die Hülfe anderer Wissenschaften für überflüssig oder gar wohl schädlich seinem Ziele zu erklären. Gern mögen wir zugeben, dass, da die Bildung der Mehrzahl der Mineralien bereits beendigt ist, die Mineralogie auf die Erforschung und pünktlichste Bestimmung der physikalischen Eigenschaften der Fossilien vorzugsweise Werth lege. Nichts desto weniger muss sie zugleich eine Chemie der Mineralien sein, wenn wir anders nicht eine blosse Aufzählung

der naturhistorischen, sogenannten äusseren Eigenschaften, sondern eine vollständige Kenntniss der Mineralien von ihr erwarten... Eine reine Naturgeschichte des Mineralreichs genügt uns lange nicht mehr. Die Charakteristik und Physiographie der Mineralien, wie sie Mohs gegeben, können unzweifelhaft ein eben so wohl begründetes Mineralsystem abgeben, als die Charaktere und Beschreibungen der Pflanzen und Thiere vollständige naturhistorische Systeme begründen können. Niemandem kann es aber ernstlich in den Sinn kommen, solche botanische und zoologische Systeme für den vollständigen Ausdruck der Botanik und Zoologie zu halten.

Wenn wir in unserer Wissenschaft vorzugsweise die Veränderungen der Körper, welche sie in Folge der thätig werdenden chemischen Kraft erleiden, zu untersuchen haben, so schliesst diese Aufgabe nicht allein die Erforschung der physikalischen Eigenschaften der Körper, die wir zerlegen oder als neue Producte erhalten, nicht aus, sondern verlangt dieselbe vielmehr unabweislich. Dieser Anforderung möchten wir uns alsdann etwa nur entziehen können, wenn es uns einfallen sollte, ihr in einer neu zu schaffenden Disciplin, in einer Physiographie der Naturgeschichte der chemisch erzeugten oder aus Naturproducten ausgeschiedenen Körper, wie z. B. der Alkaloide und organischen Säuren, zu genügen. Unberücksichtigt können daher die physikalischen Eigenschaften der Körper in der Chemie nicht bleiben, so lange es uns noch für ein unbestreitbares Axiom gilt, dass jeder Elementarstoff und jegliche chemische Verbindung mit gewissen wesentlichen Eigenschaften begabt sein müsse, die nur mit Hülfe der Physik und Mathematik, so wie durch einfache Anwendung unserer Sinne zu ermitteln sind. Die Unterscheidung der chemischen Producte in natürlich entstandene und künstlich erzeugte kann aber auf nichts anderem beruhen, als auf einer sehr nöthigen und verständigen Abgrenzung der Wissenschaften. Ob die ewig waltenden Naturgesetze in der Schöpfung wirken, oder ob wir sie in unseren Laboratorien nach Willkühr leiten, das kann in der That keinen triftigen Grund abgeben, die Producte derselben Kräfte als Gegensätze zu betrachten, deren Erforschung nach ganz entgegengesetzten Principien und Regeln zu vollführen sei.

Unter den physikalischen Eigenschaften der durch chemi-

sche Verwandtschaft erzeugten Natur- und Kunstproducte stehen ohne Zweifel diejenigen oben an, welche von der Krystallisationskraft abhängig sind. Zwar möchten wir nicht einmal innerhalb der Grenzen des Mineralreichs mit Mohs (*Grundriss der Mineralogie I. 23*) „die Krystallisationskraft besser die *individualisirende* Kraft" nennen, um nicht noch weiter davon abzukommen im Bereiche der Chemie. Niemand wird die Individualität der zahllosen Menge von Gasen, tropfbaren Flüssigkeiten und völlig amorphen festen Körpern läugnen wollen. Es nützt zu nichts, diese Körper, deren Masse nicht abgegrenzt ist, nur wegen einer supponirten Krystallisirbarkeit derselben als naturhistorische Individuen gelten zu lassen; denn der Begriff der Untheilbarkeit des Individuums darf sich hier offenbar nicht blos auf die Massentheile der Körper, sondern muss sich auch auf ihre Bestandtheile erstrecken. Gleichwohl ist allbekannt, welch einen grossen Einfluss die Krystallisationskraft auf die Individualisirung, ja selbst auf die Bildung chemischer Producte ausübt. Demnach wäre es wohl sehr natürlich, wenn wir auch in der Chemie genau unterrichtet würden von den Gestalten der krystallisirten Individuen, deren regelmässige und scharfe körperliche Begrenzung ihnen einen in hohem Grade bezeichnenden Charakter aufprägt. Wer aber wird, wenn er einen Blick selbst in die ausgezeichnetsten und renommirtesten Werke unserer Wissenschaft thut, noch einen Augenblick darüber in Zweifel sein, dass diese Seite der Chemie gründlich verkümmert sei? Tief liegende allgemeine Gründe müssen veranlasst haben, dass die weit gediehene Krystallographie im Allgemeinen so wenig Eingang bei den Chemikern gefunden hat. Täuschen wir uns nicht, so ist diess eine Folge der Entwickelungsepoche der Krystallographie selbst. Keine Uebereinstimmung in der Terminologie und Bezeichnung der Krystalle, keine gleichmässige Annahme der Grundgestalten, keine Gleichförmigkeit in der Ableitung der verschiedenen Krystallformen aus Grundformen oder Krystallsystemen darbietend, bleibt die unter den Naturwissenschaften am meisten abstracte Wissenschaft noch immer entweder auf sich beschränkt, oder bewegt sich nur vorzugsweise in dem verhältnissmässig engern Kreise der Oryktognosie.

Das verschiedene Verfahren der Pfleger der Krystallographie genau kennen zu lernen, um es selbst leicht anwenden zu können,

erfordert einen weit grössern Aufwand von Zeit, als den meisten Chemikern für diese Hülfswissenschaft billiger Weise zuzumuthen ist. Auch widerstrebt das hartnäckige Durchkreuzen entgegengesetzter Grundansichten in der Krystallographie schon an sich dem Charakter der Chemie, in welcher nur die Thatsache unbedingte und allgemeine Geltung verlangt. Wenn wir daher richtiger gebildete oder wohllautendere chemische Benennungen anstatt älterer und allgemein verständlicher Namen einführen wollten, etwa Steatin für Stearin, kieselsaures Alaunerdebarytwasser für Barytharmotom, schwefelsaures Talkerdekalihydrat für Polyhalit, oder wenn wir neue unbehülfliche Namen wie Kaliumbaryumferrocyanürhydrat u. dgl. m. gebrauchen wollten, so würden wir mindestens gehalten sein, die durch Wörter hervorgebrachte Confusion durch allgemein verständliche, im Wesentlichen unabänderliche chemische Formeln wieder gut zu machen. In der Krystallographie aber hat man sich bis jetzt noch nicht verständigt, weder zu allgemein gültigen symbolischen Zeichen, dem ersten Erforderniss in jeder mathematischen Wissenschaft, noch zu gleichlautenden *terminis technicis*. Letztere scheinen oftmals, obgleich folgerichtig und consequent gräcisirt, auf eine besondere und noch grössere Volubilität der Zunge berechnet, als sie ausserdem schon häufig genug in der Chemie erforderlich ist. Wörter wie Hemiikositetraëder, Trapezoiddidodekaëder, Hemioktakisbexaëder u. dgl. erfordern doch meistens wohl ein eigenes Exercitium, um leicht, zwanglos und glatt über die Lippen zu fliessen. Man sollte meinen, dass kurze Umschreibungen solchen Sprachhemmnissen vorzuziehen seien, zumal in der Krystallographie noch Synonyme genug übrig bleiben würden, die um so schwieriger sind, als sie sich oftmals mehr auf abstracte Begriffe und Vorstellungen, als auf sinnliche Objecte beziehen. Das grösste Hinderniss aber zu einem wirksamern Eingreifen der Krystallographie in die Chemie, besonders zu einer mehr praktischen Anwendung derselben, liegt, unserer Ansicht nach, in der Verschiedenheit der krystallographischen Symbole, die bei folgerechter und streng wissenschaftlicher Construction alle gleichen Werth haben können, wenn auch die von der Willkühr abhängigen Principien, auf denen sie beruhen, ganz verschieden sind. Ehe also nicht eine Vereinigung stattgefunden, dürfen wir uns zu der nicht

unbilligen Forderung berechtigt halten, dass bei Beschreibungen von Krystallcombinationen die Symbolik nach den vorzüglichsten Methoden von Weiss, G. Rose, Hausmann, Mohs, Naumann, Breithaupt u. A. *gleichzeitig* zur beliebigen Auswahl gegeben werde; oder dass mindestens der beliebten Symbolik noch allgemein verständliche, aus der Stereometrie herfliessende Beschreibungen der Krystallformen hinzugefügt würden. Nimmer werden sich die Chemiker, bei den übrigen grossen Anforderungen der Chemie an sie, allgemein dazu verstehen, eine übermässige Zeit aufzuwenden, um sich mit den sinn- und phantasiereichen Vorstellungen in der Symbolik aller Krystallographen zu identificiren.

Unter den obwaltenden Umständen scheint die Rückkehr zu der ursprünglichen, *beschreibenden* krystallographischen Methode in Bezug auf die Chemie vorläufig sehr wünschenswerth. Dass dieselbe auch in der Oryktognosie noch recht wohl praktikabel sei, zeigt das von einigen Krystallographen zwar mit Heftigkeit angegriffene, nichts desto weniger ein nutzreiches Studium der Mineralogie fördernde „*Handbuch der Mineralogie in technischer Beziehung, von Walchner. Carlsruhe, 1829.*“ Zehn Jahre später erklärt sich auch Glocker in seinem „*Grundriss der Mineralogie. Nürnberg, 1839. S. 60*“ dahin, dass man „bei dieser längst recipirten Methode eine grössere Genauigkeit erreichen könne, als es auf den ersten Blick scheinen möchte, wenn man nämlich zugleich die Neigung der abgeleiteten Flächen gegen die Krystallaxe oder gegen einander, und da, wo das Verhältniss der Axenlängen sich ändert, das Maass für diese angebe.“ Aber selbst auch mit Weglassung dieser Angaben, wo sie entweder noch fehlen, oder, wie bei mikroskopischen Krystallen, unmöglich erscheinen, darf man schon von der Feststellung von *Grundformen* oder Grundgestalten für die krystallisirenden Körper grossen Nutzen erwarten. Denn durch supponirte Abstumpfung, Zuschärfung und Zuspitzung an Ecken, Kanten und Flächen der Grundformen, in bekannter Weise und nach bekannten Regeln, lassen sich alle Krystallcombinationen, die bei einer und derselben krystallisirenden Substanz möglicher Weise vorkommen können, meistens genügend und leicht entwickeln und demnach auch kurz und bündig beschreiben. Ohne solche leitende Idee müssen, wie die alltägliche Erfahrung lehrt, die

Beschreibungen der Krystalle ohne sonderlichen Werth, ja ohne Interesse bleiben. Eine Hinneigung zu dieser descriptiven Methode zeigt sich auch zuweilen in der Beschreibung neuer krystallisirter Körper. So führt z. B. Wöhler in den *Ann. der Chem. und Pharm. B. 37. S. 267* an, das zweifach mellithsaure Kali krystallisire in geschobenen vierseitigen Prismen (schiefen rhombischen Prismen oder Dyhenoëdern?) mit Abstumpfungen und zuweilen auch Zuschärfungen der scharfen Seitenkanten und Abstumpfungen der Endkanten.

An die Grundformen eben knüpft sich der leitende Gedanke, vermöge dessen wir erst in den Stand gesetzt werden, den Zusammenhang unter den tausendfältigen Krystallformen zu erkennen und einen tiefern Sinn hineinzutragen in die krystallographischen Betrachtungen. Da die Grundformen diejenigen einfachen Krystallgestalten sind, welche in keinem krystallogenetischen Verhältnisse zu einander stehen, also in der Natur niemals in einander übergehen, sich demnach zwar mathematisch, aber nicht krystallographisch auf einander reduciren lassen, so bilden sie die Typen aller möglichen Krystallformen bei einer und derselben Substanz, in sofern diese nicht dimorph ist. Der für die Chemie so wichtige Dimorphismus der Körper besteht eben darin, dass ein Körper von gleich bleibender chemischer Mischung in zweierlei Arten von Krystallformen sich darstellen kann, deren jede aus einer besondern Grundform abzuleiten ist nach den Symmetriegesetzen, die überhaupt gelten für die Ableitung der Krystallcombinationen aus den Grundformen, oder, was dasselbe ist, für die Entwickelung dieser aus jenen. Der Schwefel hat z. B. sowohl ein gerades als auch ein schiefes rhombisches Prisma zur Grundform. Im Ganzen ist die Annahme von Grundformen identisch mit der jetzt gebräuchlicher gewordenen Annahme von Krystallsystemen. Die einfachen, geschlossenen oder ungeschlossenen, Formen, welche sich aus den von jedem Krystallsysteme umfassten zusammengesetzten Krystallformen ableiten lassen, schliessen sich krystallographisch gegenseitig aus und sind Grundformen. Umgekehrt repräsentiren die Grundformen eben so viele Krystallsysteme, indem sie die Anzahl und Neigung der Krystallaxen zu einander ausdrücken, ohne zugleich die Längendimensionen derselben anzudeuten. Daher kann eine und dieselbe Grundform je nach der Axendimension zwar gleichgestaltige, aber nicht ganz gleiche Kry-

stallformen, also verschiedene *Krystallreihen* geben, die jedoch nur durch Messungen näher zu bestimmen, in der Chemie indessen häufig genug von geringerem Interesse sind. Die homoëdrische oder hemiëdrische, immer aber symmetrische Veränderung der gleichnamigen Theile der Grundgestalt nimmt zunächst unser Interesse in Anspruch.

Hält man sich nun überzeugt von der Nothwendigkeit oder mindestens Nützlichkeit der Annahme von Grundformen, so bleibt noch immer festzustellen übrig, welche Krystallgestalten als solche anzunehmen sind. Nach der ursprünglichen Vorstellung von primitiven Krystallformen dürften streng genommen nur solche Gestalten als Grundformen angesehen werden, welche aus der Structur der Krystalle sich ergeben, also zu den letzteren in einem physisch-genetischen Verhältnisse stehen. Daher wird z. B. auch für den hexaëdrischen Flussspath das reguläre Octaëder und für den Gips das schiefe rectanguläre Prisma als Grundform betrachtet. Allein bei der Schwierigkeit oder auch Unmöglichkeit, die Spaltbarkeit der künstlich erzeugten Krystalle überhaupt oder genau auszumitteln, muss es genügen, diejenige Krystallgestalt als Grundform anzunehmen, welche in den gewöhnlichsten Krystallcombinationen eines krystallisirenden Körpers die *vorherrschende* ist und demnach die Entwickelung der zusammengesetzten Gestalten am meisten erleichtert. Es kann daher auch vorkommenden Falles eine Grundform mit einer andern, aus ihr abzuleitenden Krystallform vertauscht werden, z. B. ein Rhomboëder mit einem Dihexaëder, ein quadratisches Prisma mit einem Quadratoctaëder; *einfache* Formen jedoch, und zwar gleichviel ob geschlossene oder ungeschlossene, können nur die Grundformen sein. Nicht häufig dürfte man veranlasst werden, die Normalgestalt als Typus der Krystallisationen eines und desselben Körpers zu wechseln, obwohl es von untergeordneter Bedeutung wäre, da wir die einmal angenommenen Grundformen nur als Repräsentanten von eben so vielen verschiedenen Krystallisationssystemen betrachten, welche niemals in einander übergehen. Indem wir uns nicht in den Streit der Krystallographen einmischen, ob man vier, oder sechs, oder sieben Krystallsysteme annehmen, oder alle sammt und sonders aus einem einzigen, dem regulären Systeme, deduciren müsse, glauben wir bei der Erfahrung stehen bleiben zu dürfen, dass alle *monomorphen*, nicht allein natürlich vorkommen-

den, sondern auch künstlich erzeugten Körper nur in Krystallformen, die im Bereiche einer einzigen Grundform liegen, vorkommen können. Dabei ist freilich das Bereich einer jeden Grundform als ein abgemessenes vorausgesetzt, obgleich man darüber nicht zweifelhaft sein kann, dass die Anzahl der von einer einfachen Krystallgestalt beherrschten Formen grösser oder kleiner, mithin auch die Anzahl der Grundformen kleiner oder grösser angenommen werden könne. Mir scheinen die sieben Grundformen, welche auch Walchner in seinem Handbuche der Mineralogie zur Ableitung aller Krystallgestalten des Mineralreichs benutzt, überall völlig genügend und dem Zwecke einer leichten Zurückführung der mannigfaltigen Krystallisationen auf einfache; die Körper öftmals bestimmt charakterisirende Formen sehr gut entsprechend. Indem ich diese Grundformen hier kurz anführe, ohne in Discussionen über sie selbst einzugehen, will ich zugleich erwähnen, wie sie sich zu den Krystallsystemen, die am meisten angenommen werden, verhalten.

1) Der Würfel, oder das reguläre Octaëder, oder auch eine andere daraus herzuleitende einfache homoëdrische, selten hemiëdrische Form. — Diese Grundform entspricht also dem regulären Krystallsystem von Weiss, G. Rose und Glocker; dem isometrischen System von Hausmann; dem tessularischen System von Mohs; dem tesseralen System von Naumann und Breithaupt.

2) Ein Quadratoctaëder, oder ein gerades quadratisches Prisma. — Es repräsentirt das zwei- und einaxige System von W. und G. R.; das monodimetrische System von H.; das pyramidale System von M.; das tetragonale System von N. und B.; das quadratische System von Glocker.

3) Ein Dihexaëder (doppelt sechsseitige Pyramide) und die in physisch-genetischer Hinsicht auch häufig selbstständige hemiëdrische Form desselben, ein Rhomboëder, oder auch ein regulär sechsseitiges Prisma. Diese Grundform kommt gleich dem drei- und einaxigen System von W. und G. R.; dem monotrimetrischen System von H.; dem rhomboëdrischen System von M.; dem hexagonalen von N. und B.; dem dihexaëdrisch-rhomboëdrischen System von G.

4) Ein gerades rhombisches Prisma, oder ein Rhombenoctaëder. Diese Grundform stimmt ganz überein mit dem ein-

und einaxigen System von Weiss und G. Rose, dem rhombischen von Naumann und dem orthotypen von Mohs, betrifft aber nur einen Theil der Krystallformen, die dem trimetrischen System von Hausmann und dem rhombischen von Breithaupt und Glocker angehören, indem zu den letzteren Systemen auch die Krystallformen mit schiefen Axen hinzugerechnet werden.

5) Ein schiefes rhombisches Prisma.

6) Ein gerades rectangulares Prisma.

7) Ein schiefes rectanguläres Prisma, oder ein daraus abzuleitendes schiefes rhomboidisches Prisma. — Diese drei Grundformen umfassen eine grosse Anzahl von Krystallformen, welche fast sämmtlich von Weiss und G. Rose in das zwei- und eingliedrige und in das ein- und eingliedrige, von Mohs in das hemiorthotype, anorthotype und hemianorthotype und von Naumann in das monoklinoëdrische, diklinoëdrische und triklinoëdrische System gesetzt werden. Sie geben, weil sie an sich die am wenigsten einfachen Grundgestalten sind, auch die am meisten complicirten Krystallcombinationen, deren Reduction auf ihre Grundform manchmal sehr schwierig sein und eine anhaltende und vielseitige Betrachtung der Krystalle erfordern kann, vorzüglich wenn die Krystalle von mikroskopischer Kleinheit sind. Namentlich sind die organischen Säuren dadurch ausgezeichnet, dass ihren Krystallisationen ausser einem geraden rhombischen Prisma eins der letzteren Prismen mit schiefer Hauptaxe zum Grunde liegt. Und gerade bei diesen Körpern habe ich in der im Februar d. J. vollendeten „*Charakteristik der wichtigern stickstofffreien organischen Säuren*" die Aufstellung von Grundformen versucht, um neben einem bestimmten und unzweideutigen Ausdrucke für die Krystallformen derselben im Allgemeinen auch einen sichern Anhaltepunct für die Beschreibung ihrer besondern und eigenthümlichen Krystallgestalten zu gewinnen.

Lassen wir es uns vorerst in der Chemie genügen mit der Bestimmung der Grundformen der krystallisirenden Körper und mit der daraus herfliessenden kurzen und regelrechten Beschreibung der Krystallisationen, so wünschen wir dennoch gar sehr, die Krystallgestalten auch nach ihren Winkelgrössen, nach der Lage ihrer Flächen zu einander und gegen ihre Axe, vorzüglich aber die Axendimensionen ihrer Grundformen recht genau und allseitig kennen zu lernen. Bevor aber die Ausmessun-

gen der sämmtlichen Krystalle geleistet sein werden, dürfte noch eine gar geraume Zeit verfliessen. Sollen wir uns aber bis dahin der wichtigen Beihülfe der Krystallographie in der Chemie begeben? Sollen wir das allgemein Anwendbare dem Speciellen opfern, das in seiner Specialität allerdings vortrefflich ist und der streng wissenschaftlichen Anforderung genügt, aber jetzt noch keine allgemeineren Beziehungen gestattet? Der Umfang der Chemie ist auch in krystallographischer Hinsicht ein unläugbar viel grösserer, als der der Oryktognosie. Während an den Mineralien keine Krystallfläche vorkommen dürfte, die nicht ausgemessen, berechnet und genau bestimmt wäre, der man nicht ihren Platz in der Krystallcombination anzuweisen vermöchte, für die man nicht ein symbolisches Zeichen geben könnte, wissen wir von den in der Chemie abgehandelten krystallisirten Körpern sehr häufig gar nicht einmal, welchem Krystallsysteme oder welcher Grundform sie angehören. Als nothwendig erachten wir es daher, dass die Krystallographie heraustrete aus dem engen Kreise der Oryktognosie, der sie zwar ihren Ursprung verdankt, aber nicht allein angehört, und dass sie einen allgemeinern Einfluss erlange auf die Chemie, von welcher sie durch die Entdeckung des Isomorphismus und Dimorphismus der Körper einen neuen lebendigen Aufschwung erhalten hat.

XVIII.

Neue Bestimmungen der Krystallformen der wichtigeren stickstofffreien organischen Säuren.

Von

HEINRICH WACKENRODER.

In einer vorangegangenen Abhandlung habe ich die Beweggründe angegeben, die mich bestimmten, in der „*Charakteristik der organischen Säuren (Jena 1841)*" für die Krystallformen dieser Säuren bestimmte Grundformen oder Normalformen aufzustellen. Indem man dadurch einen einfachen Ausdruck für die verschiedenen Krystallformen erhält, ergeben sich daraus ohne Schwierigkeit alle Krystallcombinationen, die

nach den sehr einfachen krystallogenetischen Gesetzen möglicher Weise aus jeder Grundform für sich vorkommen können. Obwohl meistens die Bestimmung der Grundform, oder, was im Wesentlichen dasselbe ist, des *Krystallsystems*, zu welchem die Krystalle der chemischen Producte gehören, uns das Nächste und Wichtigste ist, so wird und soll dadurch doch keineswegs die Abmessung der Krystalle und ihrer Grundgestalten zur Feststellung ihrer *Krystallreihe* ausgeschlossen sein. Den grössten Werth hat, wie mich dünkt, die Krystallographie für die Chemie, indem sie uns lehrt, aus der angemessenen Anzahl der Krystallcombinationen die einfache Grundgestalt zu entwickeln, conform den naturgemässen symmetrischen Veränderungen der einfachen Formen oder Grundformen durch Abstumpfung, Zuschärfung oder Zuspitzung der Ecken, Kanten und Flächen derselben. Die Wahl der Grundform für eine krystallisirte Substanz kann bis zu einem gewissen Grade willkührlich sein, wenn die Structurverhältnisse der Krystalle unbekannt sind. Diese Unsicherheit wird aber bei Beachtung der vorherrschenden Krystallflächen meistentheils von selbst verschwinden.

1) *Oxalsäure.* — Grundform: ein schiefes rhombisches Prisma. Die Krystallisation dieser Säure wird gar verschieden beschrieben. Berzelius (*Lehrbuch II. 105*) sagt von der Oxalsäure, „dass ihre Krystalle zusammengehäufte Prismen seien, wenn die Säure rasch krystallisire, und mehr oder weniger dicke Tafeln, wenn sie langsam entstehen.“ Ausführlicher wird die Krystallisation der Oxalsäure von Liebig (in *Geiger's Handb. Neue Aufl. I. 610*) beschrieben. Sie bilde nämlich „schiefe rhombische Säulen, mit einer (?) oder zwei Flächen zugeschärft oder mit abgestumpften Mittelseiten, woraus ungleich sechsseitige Säulen entstehen, mit zwei, auch vier auf den Mittelseitenkanten aufgesetzten Flächen zugeschärft.“ In den meisten anderen Lehrbüchern der Chemie finden wir die Krystallisation der Oxalsäure, gleichwie aller übrigen organischen Säuren, entweder nur sehr wenig, oder ganz und gar nicht berücksichtigt. Nur L. Gmelin hat in seinem *Handb. der Chemie* die Krystallisationen aller darin abgehandelten Körper so vollständig, als es überhaupt möglich war, angegeben. In diesem Handbuche (II. 105) sind die Messungen der Oxalsäure von Brooke mitgetheilt, denen zu-

folge die Oxalsäure zum 2- und 1gliedrigen oder zu dem monoklinoëdrischen Systeme gehört. — Dieser Angabe von Brooke entspricht nun auch die Annahme eines schiefen rhombischen Prisma als Grundform für die Oxalsäure. Häufig bildet sie lange, längsgestreifte unvollständige Prismen; seltener irreguläre, aus der Grundform abzuleitende Octaëder. Bei regelmässiger Ausbildung erscheinen ihre Krystalle gewöhnlich als schiefe rhombische Prismen, welche an den Seitenecken bis zur Zuschärfung des Prisma und eben so an den scharfen Seitenkanten stark abgestumpft sind. Durch diese Veränderungen der Grundform müssen also irregulär sechsseitige Prismen entstehen.

2) *Benzoësäure.* — Grundform: ein gerades rhombisches Prisma (?). — Die Grundform wird so lange zweifelhaft bleiben, bis es geglückt sein wird, unter den bekannten Nadeln und Blättchen der Benzoësäure vollständig ausgebildete Krystalle zu entdecken. Liebig giebt (*a. a. O. S. 669*) an, dass die Benzoësäure auch in sechsseitigen Nadeln krystallisire.

3) *Zimmtsäure.* — Grundform: ein schiefes rectanguläres Prisma. — Die Zimmtsäure krystallisirt nach Liebig (*a. a. O. 698*) in Blättern und rhombischen Säulen. Nach Herzog's genauerer Angabe (s. *Archiv der Pharm. 2. R. Bd. XX. S. 162*) gehört sie in das 2- und 1gliedrige System, womit denn auch die von mir angenommene Grundform übereinstimmt. — Sie krystallisirt in schiefen rectangulären Prismen, welche wegen Abstumpfung der beiden rechtwinkligen gleichnamigen Grundkanten zugeschärft sind. Ihre blättrige Structur ist ausgezeichnet; die Spaltbarkeit parallel der rhomboïdalen Seitenfläche der Grundform. Aus einer gehörig concentrirten wässrigen Lösung krystallisirt die Zimmtsäure auch in ziemlich langen Nadeln, an denen jedoch keine deutlichen Flächen vorkommen.

4) *Bernsteinsäure.* — Grundform: ein schiefes rectanguläres Prisma. — Ueber die Krystallisation der Bernsteinsäure führt L. Gmelin (*a. a. O. 186*) an, dass sie in das 2- und 2gliedrige System nach Weiss gehöre. — Die Ableitung geschieht leicht aus der aufgestellten Grundform, indem die Krystalle als schiefes rectanguläres Prisma, welches nach den rhomboïdalen Seitenflächen, also nach der zweiten Nebenaxe des Prisma, stark verkürzt ist, erscheinen und demnach rhombei-

iche Tafeln darstellen. Zuweilen sind die scharfen Grundkanten des Prisma abgestumpft, wodurch denn die platten Prismen in verwendeter Stellung sich als irregulär sechsseitige Tafeln zeigen. Nach dieser Abstumpfungsfläche ist die Bernsteinsäure ausgezeichnet spaltbar, was, wie mir scheint, bisher übersehen worden ist. Häufig bildet die Bernsteinsäure unvollständige lose oder zusammengewachsene Krystalle.

5) *Brenzweinsäure.* — Aus den bekannt gewordenen Beschreibungen der Krystallformen dieser Säure scheint auf ein schiefes rhombisches Prisma als ihre Grundform geschlossen werden zu dürfen.

6) *Meconsäure.* — Grundform: ein gerades rhombisches Prisma. — Die Meconsäure krystallisirt nach Liebig (*a. a. O. 846*) in Blättern und Schuppen, nach Berzelius (*Lehrb. VI. 147*) in Schuppen und Nadeln, nach Sertürner in glimmerartigen Blättern und nach Merk (*Gmelin's Handb. II. 159*) in grossen rautenförmigen Krystallen. — Die bekannten glimmerartigen Schuppen und Blätter der Meconsäure erweisen sich jedoch unter dem Mikroskope als vollständige regelmässige Krystalle. Sie sind oblonge, an den beiden längeren Seiten zugeschärfte Tafeln, welche als platte Prismen anzusehen sind, entstanden durch eine starke Abstumpfung von zwei, wahrscheinlich der beiden scharfen Seitenkanten der Grundform. Die Endflächen dieses combinirten rhombischen Prisma sind gerade angesetzt. Nach denselben sind die Krystalle deutlich spaltbar, so wie auch wahrscheinlich spaltbar nach den Abstumpfungsflächen der Seitenkanten der Grundgestalt.

7) *Aepfelsäure.* — Die feinen Nadeln, in denen diese Säure, wenn gleich nur sehr schwierig, krystallisirt, geben der Vermuthung Raum, dass der Krystallisation derselben irgend eins der rhombischen Prismen zum Grunde liege, welche in auffallender Weise bei den übrigen bis jetzt untersuchten organischen Säuren als Grundformen vorkommen.

8) *Chinasäure.* — Grundform: ein schiefes rhomboïdisches Prisma. — Ueber die Krystallform der Chinasäure scheint noch gar nichts ausgemacht zu sein. Früher kannte man die Säure nur in Wärzchen und Blättchen krystallisirt. Henry und Plisson erhielten sie in ziemlich grossen und netten Krystallen. — Die von mir untersuchte, welche ich der gefälligen Mittheilung

des Hrn. Trommsdorff in Erfurt verdanke, bildet eine schöne Krystalldruse von etwa 1 Quadratzoll Grösse. Die hervorragenden Krystalle sind zum Theil einige Linien lang und bei flüchtigem Ansehen sehr ähnlich der Weinsäure. Sie zeigen sich als schiefe rhomboïdische Prismen mit verkürzter kleinerer horizontaler Nebenaxe, so dass sie in verwendeter Stellung als rhomboïdische Tafeln erscheinen. Die Prismen sind nur zuweilen durch Abstumpfung einer Grund- oder Seitenkante ein wenig verändert. Sie sind von blättriger Structur und einer deutlichen Spaltbarkeit nach den grösseren Seitenflächen der Grundform.

9) *Citronensäure.* — Grundform: ein gerades rhombisches Prisma. — Bekanntlich hat man bisher angenommen, dass die Citronensäure mit 5 und mit 4 At. aq. krystallisire und dass nur die erstere durch Austrocknen einen Theil ihres Wassers abgeben könne. Die Richtigkeit dieser Annahme vorausgesetzt, durfte man auch eine Verschiedenheit der Krystallisation bei beiden Säuren erwarten. Wirklich führt auch Berzelius (*a. a. O. II. 144*) an, dass die 5atomige Säure wasserklare Krystalle bilde, welche durch ihr anderes Ansehen und ihre andere Form unterschieden seien von den selten regelmässigen oder durchsichtigen Krystallen der 4atomigen Säure, deren Krystallform nicht bestimmt sei. Diese blossen Andeutungen können jedoch keine sichere Unterscheidung begründen, und daher bleibt es ungewiss, welche von beiden Säuren Liebig (*a. a. O. 865*) als regelmässige rhombische, durch 4 Flächen zugespitzte Prismen beschreibt. Indessen ist es höchst wahrscheinlich, dass Liebig die gewöhnliche käufliche Citronensäure beschrieb, von welcher ich kürzlich (im *Archiv der Pharm. Bd. XXIII. H. 3. S. 266*) und, wie mich dünkt, mit Sicherheit nachgewiesen habe, dass sie weder die 4atomige noch die 5atomige, sondern die 3atomige Säure sei, die durch kein bekanntes Mittel mit mehr Wasser zu verbinden ist. Wenn demnach die Existenz der beiden ersteren Säuren in Zweifel gestellt ist, so darf man wohl glauben, dass Brooke (*Gmelin II. 87*) unsere gewöhnliche Citronensäure, $= 3aq. + \bar{C}$, krystallographisch untersucht habe. Ihm zufolge gehört die Krystallform der Citronensäure in das 2- und 2gliedrige System, oder jetzt in das 1- und 1axige System. — Dieser Angabe entspricht nur

auch die von mir aufgestellte Grundform für die käufliche oder 3atomige Citronensäure. Ihre Krystalle sind kurze gerade rhombische Prismen, deren spitze Ecken bis zur Zuschärfung der Prismen abgestumpft sind. Gewöhnlicher jedoch treten noch Abstumpfungen der stumpfen Ecken der Grundform hinzu, wo alsdann die Prismen ungleichmässig vierflächig zugespitzt erscheinen. Die 4 Seitenkanten des geraden rhombischen Prisma sind entweder sämmtlich einfach abgestumpft, und dann zeigen sich die Krystalle als ungleichmässig achtseitige Prismen, oder es treten noch andere verticale Flächen hinzu. Bei schneller und gestörter Krystallisation bildet die Citronensäure auch eine blättrig- oder faserig-strahlige Krystallmasse. Sie besitzt eine ausgezeichnete Spaltbarkeit, und zwar nach der Abstumpfungsfläche der scharfen Seitenkanten der Grundform.

10) *Traubensäure.* — Grundform: ein schiefes rhomboïdisches Prisma. — Nach Berzelius (*VI. 199*), nach Löwig (*Chemie der organ. Verb. I. 90*) u. A. krystallisirt die Traubensäure in schiefen rhombischen Prismen. Richtiger und bestimmter lautet die Angabe von Walchner (*Gmelin II. 64*); ihm zufolge gehört die Krystallform der Traubensäure in das 1- und 1gliedrige System. — Damit stimmt denn auch die Annahme eines schiefen rhomboïdischen Prisma als Grundform für die Traubensäure vollkommen überein. Die Krystalle dieser Säure sind eben solche Prismen, deren längere oder kürzere scharfe Grundkanten abgestumpft sind, woraus denn eine Zuschärfung der Prismen hervorgeht. Oder es sind öfters die Prismen, wegen einer Abstumpfung der spitzen Grundecken der Grundgestalt, unregelmässig dreiflächig zugespitzt. An den Seiten des Prisma findet sich, ausser einigen anderen Flächencombinationen, besonders eine asymmetrische oder vielmehr hemiëdrische Abstumpfung *einer* scharfen Seitenkante. Eine Spaltbarkeit ist an dieser Säure nicht wahrzunehmen. Der Bruch ist glasglänzend. Häufig krystallisirt die Traubensäure in drusenförmigen dicken Krystallrinden, und bei schneller und gestörter Krystallisation bildet sie eine strahlige und federförmige Krystallmasse.

11) *Weinsäure.* — Grundform: ein schiefes rhomboïdisches Prisma. — Die Krystallisation der Weinsäure wird von denen, welche sie überhaupt berücksichtigen, gar mannigfaltig beschrie-

ben. Löwig (*a. a. O. 26*) nennt ihre Krystalle „grosse wasserhelle Säulen.“ Berzelius (*II. 137*) sagt von ihr: „es sind sechsseitige Prismen mit schief angesetzter Endfläche; bei langsamer Krystallisation vergrössern sich zwei Seitenflächen in der Art, dass die Krystalle tafelartig werden.“ Nach Liebig (*a. a. O. 877*) sind die Krystalle der Weinsäure „schiefe rhombische, mit zwei Flächen zugeschärfte Säulen mit abgestumpften Seitenkanten, oder sechsseitige, mit 3 Flächen zugeschärfte (?) Prismen; gewöhnlich entstehen bei langsamer Krystallisation tafelförmige Krystalle, indem zwei parallele Flächen sich stärker als die andere ausdehnen.“ Genau ist sie von Brooke (*Gmelin II. 59*) gemessen und bestimmt worden, dem zufolge sie in das 2- und 1gliedrige System gestellt ist. — Dieser Bestimmung entspricht nun auch die Annahme eines schiefen rhomboïdischen Prisma als Grundform für die Weinsäure, dessen Axendimensionen, wie sich von selbst versteht, eigenthümlich und folglich auch verschieden sind von denen der ähnlichen Grundform der Traubensäure. Hieraus erklärt sich denn auch die Verschiedenheit zwischen Weinsäure und Traubensäure in Ansehung ihrer Flächencombinationen. Die Krystalle der Weinsäure sind schiefe rhomboïdische Prismen mit abgestumpften scharfen Grundkanten und scharfen Seitenkanten. Oefters sind die Prismen in der Richtung der zweiten horizontalen Nebenaxe, also nach den grösseren Seitenflächen, verkürzt und erscheinen dann in verwendeter Stellung als rhomboïdische Tafeln. Eine Spaltbarkeit ist nicht daran wahrzunehmen; der Bruch ist uneben und glasglänzend. Häufig bildet die Weinsäure drusenförmige Krystallrinden und bei schneller und gestörter Krystallisation auch eine krystallinisch-blättrige Masse.

12) *Schleimsäure.* — Grundform: ein schiefes rhombisches Prisma. — Man hat sich bisher, wie es scheint, lediglich mit der Angabe begnügt, dass die Schleimsäure ein krystallinisches Pulver darstelle. Indessen besteht dieses vermeintliche Pulver der Schleimsäure (insbesondere der Milchzuckersäure) aus vollkommen ausgebildeten regelmässigen Krystallen. Die feinen Krystallrinden, in denen sie sich manchmal aus der wässrigen Lösung absetzt, sind wahre mikroskopische Krystalldrusen. Ihre Krystalle erscheinen bei starker Vergrösserung als schiefe rhombische Prismen mit so starker Abstumpfung der beiden scharfen

fen Seitenkanten, dass sie sich als ganz platte sechsseitige Prismen, oder in verwendeter Stellung als Tafeln darstellen. Oefters sind auch die stumpfen Seitenkanten zugleich abgestumpft, und dann zeigen sich die Prismen vierseitig. Gewöhnlich sind die Prismen an ihren Enden zugeschärft wegen starker Abstumpfung der Seitenecken der Grundform.

13) *Gallussäure.* — Grundform: ein gerades rhombisches Prisma. — Die Krystalle der reinen Gallussäure werden gewöhnlich, z. B. in Berzelius's *Lehrb. VI. 233,* in Liebig's *Handbuch der Pharm.* von Geiger, S. 855, Nadeln genannt. Diese Bezeichnung ist aber unrichtig, da die Krystalle eine gleichmässige lineare Ausdehnung haben und keineswegs in eine Spitze auslaufen, wie es der Begriff von Nadel verlangen würde. Die sich bildende Gallussäure, von welcher Liebig (*a. a. O. 855*) angiebt, dass sie in grossen dicken zusammengehäuften Säulen krystallisire, habe ich bis jetzt nur als ein körnig-krystallinisches Pulver beobachten können, dessen Körner unter dem Mikroskope mir als unvollständige kurze, manchmal farblos durchsichtige Prismen erschienen sind. Da aber die rohe Gallussäure nach meiner Untersuchung Kalk, Kali und auch Ammoniak enthält, so kann ihre Krystallform hier ohne Weiteres nicht in Betracht gezogen werden. Die genaue krystallographische Beschreibung der Gallussäure von Brooke (*Gmelin II. 165*) bezieht sich höchst wahrscheinlich auf die Brenzgallussäure, welche man bekanntlich früherhin für einerlei mit der Gallussäure hielt. Wenn nach Brooke's Beschreibung die Krystallform der Gallussäure in das 1- und 1gliedrige System zu setzen ist, so folgt, wie ich glaube, schon allein daraus ein zuverlässiger und bestimmter Unterschied zwischen der sublimirten und der aus einer wässrigen Lösung krystallisirten gemeinen Gallussäure. — Die feinen, locker zusammengehäuften Krystalle der reinen und namentlich auch von Ammoniak freien Gallussäure zeigen sich unter dem Mikroskope als glasglänzende, farblos durchsichtige oblonge Tafeln, die an den beiden längeren Seiten gleichmässig zugeschärft, an den beiden kürzeren gerade abgeschnitten sind. Sie können also betrachtet werden als platte, ungleichmässig sechsseitige Prismen, entstanden durch eine starke Abstumpfung der beiden scharfen, oder vielleicht auch der beiden stumpfen Seitenkanten eines geraden

rhombischen Prisma. Bei der Annahme dieser Grundform gehört aber die Krystallform der Gallussäure in das 1- und 1axige System, oder in das rhombische, nach Naumann. Die Richtigkeit der Ableitung folgt aus der deutlichen Spaltbarkeit der Krystalle nach den Endflächen, also rechtwinklig gegen die Hauptaxe eines geraden rhombischen Prisma. Eine zweite Spaltungsebene scheint zu liegen parallel den verticalen Abstumpfungsflächen der Seitenkanten des Prisma. — Auch hat später einer meiner Zuhörer, Hr. H. Bley, bei weiter fortgesetzter mikroskopischer Untersuchung der Gallussäure einzelne Krystalle derselben beobachtet, an denen sich wegen hinzugetretener Abstumpfung von zwei Ecken der Grundform noch andere Krystallcombinationen zeigten.

14) *Catechusäure.* — Obgleich diese Säure sehr leicht und deutlich krystallisirt erhalten werden kann, wie ich zuerst in den *Ann. der Pharm. Bd. XXXI. 74* dargethan habe, so ist doch bis jetzt nichts Bestimmtes über ihre Krystallform auszumitteln möglich gewesen. Sie bildet stets nur feine, an beiden Enden zugespitzte Nadeln, die also wahrscheinlich von einem der rhombischen Prismen abzuleiten sind, welche in so auffallender Weise die Grundgestalt bilden für die Krystallformen der stickstofffreien organischen Säuren. — Die *Brenzcatechusäure*, welche ich bei der trocknen Destillation der reinen Catechusäure entdeckt habe, unterscheidet sich, ausser anderen sehr bestimmten Merkmalen, auch dadurch, dass sie leicht in platten, noch nicht näher bestimmten Prismen krystallisirt (s. *Charakteristik der organ. Säuren S. 12 u. 21;* auch *Ann. der Chemie und Pharm. Bd. XXXVII. S. 309.*)

XIX.

Ueber die Metamorphose des mellithsauren Ammoniaks in höherer Temperatur.

Von

F. WÖHLER.

(Aus den Gött. gel. Anzeigen No. 5. 1841, mit späteren Berichtigungen des Hrn. Verf.)

Die Seltenheit des Körpers, welcher den Gegenstand der folgenden Untersuchung ausmacht, stellte der Vollendung der-

selben ein Hinderniss entgegen, dessen Beseitigung nicht in meiner Gewalt stand. Dieser Umstand möge die Unvollständigkeit dieser Arbeit, die noch viele Fragen unbeantwortet, noch manchen Zweifel übrig lässt, entschuldigen. Ich würde mich zu ihrer Publication nicht entschlossen haben, wenn nicht die erhaltenen Resultate, so fragmentarisch sie sind, Verhältnisse von sehr merkwürdiger und, wie mir scheint, eigenthümlicher Art auswiesen, deren vorläufige Kenntniss vielleicht veranlassen wird, ähnliche Verwandlungsvorgänge bei anderen Körpern aufzusuchen, deren Vorkommen für ein erschöpfendes Studium keine Schwierigkeit haben kann. Jedenfalls behalte ich mir vor, diese Untersuchung zu ergänzen, sobald ich durch den Besitz von neuem Material, das sich glücklicher Weise wieder in den Braunkohlen zu Artern zu zeigen anfängt, dazu in den Stand gesetzt sein werde. Vielleicht giebt übrigens das neue Interesse, welches diese Säure durch das zu beschreibende Verhalten erlangt hat, einen Beweggrund mehr zur Aufsuchung und Entdeckung eines Verfahrens, sie künstlich hervorzubringen. Unter den vielen Versuchen indessen, die ich in dieser Hinsicht angestellt habe, namentlich mit der Bernsteinsäure, die sich nur um 2 Aeq. Wasserstoff, die sie enthält, von ihr unterscheidet, hat keiner der Erwartung entsprochen. Auch habe ich mich durch Versuche überzeugt, dass sie nicht etwa in unsichtbarer Form, wie man mit einiger Wahrscheinlichkeit vermuthen durfte, in den Braunkohlen von Artern eingemischt enthalten ist. — Ich habe es für angemessen gehalten, bei dieser Gelegenheit für den Namen Honigsteinsäure den weniger trivial klingenden und für Zusammensetzungen passendern Namen *Mellithsäure* (zusammengezogen aus μέλι und λίθος) vorzuschlagen, um so mehr, als auch in der Mineralogie von Vielen Mellith für Honigstein gebraucht wird.

Ich will einige Worte über die Säure selbst vorausschikken, da dadurch einige frühere Angaben berichtigt werden, die Zusammensetzung der krystallisirten Säure auch früherhin nicht bekannt gewesen ist. Die Zersetzung des Honigsteins geschieht bekanntlich am besten mit kohlensaurem Ammoniak. Selbst ganze Krystalle lösen sich, schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Entwickelung von Kohlensäure und Zurücklassung von Thonerde, im Ammoniaksalz auf. Diese Thonerde behält in-

dessen nach dem Auswaschen und Trocknen kohlensaures Ammoniak in Verbindung zurück; sie enthält ausserdem eine kleine Menge durch das Ammoniaksalz nicht ausziehbarer Mellithsäure, ohne Zweifel in Gestalt eines sehr basischen Salzes. Löst man sie in Salpetersäure auf und lässt die gesättigte, durch gelinde Abdampfung concentrirte Lösung einige Tage stehen, so setzen sich daraus sehr kleine, aber sehr scharfe und glänzende, theils farblose, theils gelblich gefärbte Krystalle ab, die in Wasser ganz unlöslich sind. Sie enthalten keine Salpetersäure; beim Erhitzen verhalten sie sich vollkommen wie mellithsaure Thonerde. Die Analyse und die nähere Betrachtung ihrer Form zeigte, dass sie in der That nichts anderes sind als wieder gebildeter Honigstein $= Al_2O_3 + 3C_4O_3 + 18H_2O$. Sie sind theils Octaëder mit Abstumpfungen aller Ecken, theils Octaëder blos mit abgestumpften Grundecken, und oft mit so vergrösserter Abstumpfungsfläche, dass daraus ganz die Form des Hyacinths entsteht.

Das mellithsaure Ammoniak verliert schon beim Kochen seiner Auflösung Ammoniak und verwandelt sich in ein saures Salz. Hat man daher den Honigstein in der Siedehitze mit kohlensaurem Ammoniak zersetzt, so geschieht es leicht, dass die Auflösung saures Salz und dieses dann Thonerde aufgelöst enthält, die bei der Darstellung des Blei- oder Silbersalzes in diese mit übergeht. Bei der Abscheidung aus diesen wird die Säure dann thonerdehaltig, was man um so eher übersieht, da sie dann besser zu krystallisiren scheint. Bei der Analyse gab sie in diesem unreinen Zustande fast doppelt so viel Wasser als die reine Säure. Man muss daher bei der Darstellung des Ammoniaksalzes dieses vor Allem thonerdefrei zu erhalten suchen, was man dadurch erreicht, dass man seine Auflösung, zur Entfernung des überschüssigen kohlensauren Ammoniaks, längere Zeit im Sieden erhält, dann wieder mit kaustischem Ammoniak sättigt, von der Thonerde abfiltrirt, das Salz krystallisiren lässt und durch wiederholtes Umkrystallisiren, jedesmal unter neuem Zusatz von Ammoniak, reinigt. — Das saure Ammoniaksalz ist viel leichter löslich als das neutrale; mischt man zu seiner concentrirten Lösung Ammoniak, so gesteht sie zu einem krystallinischen Magma von neutralem Salz.

Zur Isolirung der Säure bereitet man sich das Blei- oder

das Silbersalz. Ersteres zersetzt man durch Schwefelwasserstoff, letzteres durch Chlorwasserstoffsäure, deren Ueberschuss sich von der Mellithsäure abdunsten lässt. Sie ist sehr leicht löslich und krystallisirt erst in sehr concentrirter Lösung in Gestalt einer aus sehr feinen Krystallnadeln verwebten seideglänzenden Masse. Sie ist luftbeständig, schmeckt stark sauer, schmilzt beim Erhitzen und verbrennt an der Luft mit leuchtender russender Flamme unter Verbreitung eines aromatischen Geruches und Zurücklassung von viel Kohle, die zuletzt ohne Rückstand verschwindet. In einem Destillationsgefässe erhitzt, verflüchtigt sich ein Theil unzersetzt, das meiste aber wird zerstört.

Die krystallisirte Mellithsäure verliert beim Erhitzen bis gegen 200° kein Wasser. Sie enthält aber, wie die Analyse zeigte, 1 At. oder 15,66 p.C. basisches Wasser; sie ist also $H_2O + C_4O_3$.

0,360 Gr. Säure gaben 0,552 Kohlensäure und 0,059 Wasser. Diess giebt folgende Zusammensetzung:

			Ber.	Gef.
4 At.	Kohlenstoff	305,74	42,58	42,38
3 -	Sauerstoff	300,00	41,76	41,24
1 -	Wasser	112,48	15,66	16,38
		718,22	100,00	100,00.

Ich habe früher angegeben *), dass aus der Auflösung des neutralen mellithsauren Kali's durch Salpetersäure ein sehr schwer lösliches saures Salz gefällt werde, welches in unsymmetrischen sechsseitigen Prismen, an den Enden mit einer auf zwei Flächen des Prisma gerade aufgesetzten Zuschärfung, krystallisirt erhalten werden könne. Ich habe später gefunden, dass dieses Salz keineswegs das eigentliche saure Salz, sondern dass es, selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren, eine constante Verbindung desselben mit einer bestimmten Proportion salpetersauren Kali's ist. Mit Schwefelsäure entwickelt es Dämpfe von Salpetersäure, beim Erhitzen bläht es sich ausserordentlich auf, indem es dabei, unabhängig vom Luftzutritt, ein Verglimmen

*) Poggend. Ann. Bd. VII. S. 332.

zeigt. Bei 150° getrocknet, verlor es, ohne zu zerfallen, 7 p.C. Wasser.

In 3 Versuchen gab es 30,7 — 30,8 — 29,7 p.C. Kali. Mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 2 Analysen 25,338 und 25,279 Kohlensäure und 11,38 und 12,25 Wasser. Hieraus lässt sich folgende Zusammensetzung berechnen:

		Ber.		Gef.
1 At.	salpetersaures Kali	13,2	= 30,7 Kali	30,4
4 -	zweifach-melliths. Kali	75,1	= 25,4 Kohlenstoff	25,3
10 -	Wasser	11,7		11,8
		100,0.		

In der Wärme verliert das Salz 7 p.C. oder 6 At. Wasser, die übrigen 4 Atome sind nicht ohne Zersetzung des Salzes abscheidbar. Seine Zusammensetzung kann also durch die Formel $KO, N_2O_5 + 4(KO\bar{M} + H_2O\bar{M}) + 6H_2O$ ausgedrückt werden. Es ist ein bemerkenswerther Umstand, dass es vorzugsweise salpetersaure Salze sind, welche die sonderbaren Verbindungen dieser Art hervorbringen; es gehören hierzu die Verbindungen von salpetersaurem Kali mit Kalium-Sulfowolframiat (Berzelius) und die von salpetersaurem Silber mit Cyanüren.

Das eigentliche zweifach-mellithsaure Kali ist ein Salz von ganz anderer Beschaffenheit. Ich erhielt es durch unmittelbare Vereinigung der Säure mit Kali. Es ist viel leichter löslich als das eben beschriebene und bildet ansehnlich grosse durchsichtige Krystalle, die geschoben vierseitige Prismen sind, mit Abstumpfungen und zuweilen auch Zuschärfungen der scharfen Seitenkanten und Abstumpfungen der Endkanten. Beim gelinden Erwärmen verliert es Wasser und wird milchweiss, ohne zu zerfallen. Aus seiner Auflösung wird durch Salpetersäure das salpeterhaltige Salz gefällt.

100 Th. dieses Salzes, bis zu 180° erhitzt, gaben 17,93 Wasser.

0,347 Gr., durch Schwefelsäure zersetzt, gaben 0,154 schwefelsaures Kali, also 23,99 p.C. Kali.

0,524 gaben bei der Analyse mit Kupferoxyd 0,486 Kohlensäure, also 25,64 p.C. Kohlenstoff, entsprechend 51,06 Mellithsäure; ausserdem 23,85 p.C. Wasser.

Hiernach ist das Salz zweifach-mellithsaures Kali mit 5 At. 'asser und besteht nach der Rechnung aus:

			Gef.
1 At.	Kali	24,96	23,99
2 -	Mellithsäure	51,25	51,06
5 -	Wasser	23,79	23,85
		100,00.	

In der Wärme gehen daraus $\frac{4}{5}$ des Wassers weg und es ibt 1 At. zurück, das sich erst bei der Zerstörung der Säure igt, das Salz ist also $(KO, \overline{M} + H_2O, \overline{M}) + 4H_2O$. Die For- n dieses und des vorhergehenden Salzes verdienen wohl nä- r bestimmt und mit einander verglichen zu werden; vielleicht ben beide dieselbe Form, und zwar die des Salpeters. Man nnte das salpeterhaltige Salz als zweifach-mellithsaures Kali trachten, worin das eine At. salpetersaure Kali ein Aequiva- t wäre für 10 At. Krystallwasser.

Ich komme nun zu dem sehr merkwürdigen Verhalten des llithsauren Ammoniaks in höherer Temperatur. Bis zu 150° hitzt, verliert dasselbe viel Ammoniak und Wasser und ver- ndelt sich in zwei neue stickstoffhaltige organische Körper, n denen der eine wenigstens entschieden eine Säure ist und saures Ammoniaksalz mit dem andern, der in Wasser ganz löslich ist, gemengt zurückbleibt. Es ist diess, wie ich glaube, s erste Beispiel der Erzeugung einer stickstoffhaltigen orga- chen Säure aus dem Ammoniaksalze einer stickstofffreien.

Diese Umwandlung ist sehr leicht zu bewirken in einem lbade, worin man das fein geriebene Salz, auf einer Porcellan- hale dünn ausgebreitet, mehrere Stunden lang und unter öf- em Umrühren in einer Temperatur zwischen 150 und 160° hält, oder so lange, als es noch nach Ammoniak riecht. Die nmoniakentbindung beginnt schon bei 100°. Uebersteigt die mperatur 160°, so entstehen secundäre Producte, die das Re- ltat verwirren. Es ist auffallend, jedoch leicht erklärbar, dass ie concentrirte Auflösung von mellithsaurem Ammoniak, in ei- r zugeschmolzenen starken Glasröhre mehrere Stunden lang bst bis zu 200° erhitzt, durchaus keine Veränderung erleidet.

Nach beendigter Zersetzung ist das Salz in ein blassgelb- bes Pulver umgeändert. Von Wasser wird es in zweierlei bstanzen zerlegt, in einen weissen Körper, der ungelöst zu-

rückbleibt, und in ein Ammoniaksalz, das sich auflöst. Man bringt die Masse auf ein Filter, lässt die Lösung abfliessen und wäscht dann den weissen Körper mit Hülfe der Waschflasche so lange mit Wasser aus, bis das Durchlaufende nicht mehr sauer reagirt. Es ist hierzu sehr langes Auswaschen erforderlich, und zwar mit kaltem Wasser, weil durch heisses der weisse Körper, wenn auch nur sehr langsam, verändert wird. Die erhaltene Auflösung wird zur Trockne verdunstet, wobei das neue Ammoniaksalz in Gestalt einer weissen, kaum krystallinischen Masse zurückbleibt.

In Bezug auf die gleich anzugebenden Eigenschaften schlage ich für den weissen unlöslichen Körper, als einer Art von Amid, den Namen *Paramid*, und für die Säure im Ammoniaksalze den Namen *Euchronsäure* vor (von εὔχροος, von schöner Farbe).

Das Paramid bildet im trocknen Zustande eine weisse, ziemlich hart zusammengebackene Masse. An der Luft wird es allmählig gelblich, wahrscheinlich durch Einwirkung von Ammoniak. Es ist vollkommen geschmack- und geruchlos. Mit Wasser gerieben, sieht es genau wie mit Wasser zerriebener weisser Thon aus, auch riecht es dann wie befeuchteter Thon. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Salpetersäure und selbst in Königswasser. Von heisser Schwefelsäure wird es aufgelöst, von Wasser wird es daraus wieder unverändert gefällt. Bei 200° verändert es sich nicht, es verliert kein Wasser. Beim stärkeren Erhitzen verkohlt es sich, entwickelt Cyanammonium und bildet ein Sublimat, welches theils tief blaugrün und halb geschmolzen ist, theils aus schwefelgelben Krystallnadeln besteht, die durch einen sehr bittern Geschmack ausgezeichnet sind. War bei der Bildung des Paramids die Temperatur zu hoch gestiegen, so enthält es nachher von diesem bittern Körper eingemengt, der sich nicht mit Sicherheit davon trennen lässt. — Es war leicht zu finden, dass das Paramid nicht Oxamid war.

Mit vielem Wasser Tage lang gekocht, löst sich das Paramid nach und nach auf. Die Auflösung ist sauer und hinterlässt nach dem Verdunsten ein neu gebildetes Ammoniaksalz. Diese Umwandlung geht mit der grössten Leichtigkeit vor sich, wenn man Wasser bei einer Temperatur von unge-

führ 200° in einem zugeschmolzenen Glasrohre auf das Paramid einwirken lässt. Man erhält eine sehr saure Auflösung, die nichts anderes enthält, als saures mellithsaures Ammoniak.

Hieraus ging hervor, dass zwischen dem Paramid und dem mellithsauren Ammoniak eine ähnliche Beziehung in der Zusammensetzung bestehen müsse, wie zwischen den Amiden und den correspondirenden Ammoniaksalzen. Es konnte dadurch entstanden sein, dass von 2 Atomen mellithsaurem Ammoniumoxyd $= C_8 H_{16} N_4 O_8$, 1 Aeq. Ammoniak und 4 Aeq. Wasser, d. h. noch einmal so viel als das Salz gebildet enthält, weggegangen waren. Der Rest ist dann $C_8 H_2 N_2 O_4$. Die Analysen haben gezeigt, dass diess in der That die Zusammensetzung des Paramids ist, obgleich diese Erklärung seiner Bildung, da sie die zugleich entstehende Euchronsäure unberücksichtigt lässt, nicht ganz exact ist und es nur unter der Voraussetzung sein konnte, dass Euchronsäure und Paramid gleiche Zusammensezzung hätten.

I.	0,374 Paramid gaben	0,683 Kohlensäure,	0,052 Wasser.
II.	0,366 — —	0,680 Kohlensäure,	0,064 Wasser.
III.	0,372 — —	0,695 Kohlensäure,	0,050 Wasser.

Bei einer qualitativen Stickstoffbestimmung wurden Stickgas und Kohlensäuregas genau in dem Verhältniss von 1 : 8 erhalten. Diese Data geben folgende Zusammensetzung:

	Berechnet.	I.	II.	III.
8 At. Kohlenstoff	50,916	50,48	51,37	51,65
2 — Wasserstoff	1,039	1,54	1,93	1,49
2 — Stickstoff	14,740			
4 — Sauerstoff	33,305			
	100,000.			

Die wichtigste Controle für die Richtigkeit dieser Zusammensetzung war das Verhalten zu Wasser; war sie richtig, so musste es gerade auf verwandelt werden in zweifach-mellithsaures Ammoniak. Der Versuch hat gezeigt, dass diess in der That der Fall ist. Bei der Einwirkung von Wasser treten zu 1 At. Paramid die Elemente von 2 At. Wasser und bilden

damit 1 Aeq. Ammoniak und 2 At. Mellithsäure. Diess geschieht jedoch nur mit Wasser von 200°. Bei 100° geht diese Umwandlung nicht allein sehr langsam, sondern auch nur partiell vor sich, und es bildet sich zugleich euchronsaures Ammoniak, welches sich dann bei dieser Temperatur unverändert erhält. Es war vorauszusehen, dass die Alkalien dieselbe Verwandlung veranlassen würden; indessen geschieht sie durch diese ebenfalls nicht augenblicklich, sondern das Paramid scheint sich anfangs, oder wenn kein Ueberschuss von Base vorhanden ist, unverändert damit zu verbinden. Denn übergiesst man Pulver von Paramid mit Kali oder Ammoniak, so verändert es sogleich sein Ansehen, es wird voluminös, flockig und löst sich dann bei Zusatz von Wasser auf. Aus dieser Auflösung wird durch Salzsäure, wenn man sie sogleich zumischt, unter milchiger Trübung der Flüssigkeit, ein weisses, unkrystallinisches Pulver gefällt, welches unverändertes Paramid ist. Lässt man aber die Auflösung in Kali eine Zeit lang stehen, so fängt sie an Ammoniak zu entwickeln, und von Säuren wird sie dann nicht mehr getrübt. Dagegen zeigt sie nun die eigenthümlichen Reactionen der Euchronsäure. Aber auch diese gehen bald vorüber und dann findet man in der Auflösung nur Mellithsäure. In der Wärme geht diese Umwandlung augenblicklich vor sich. Bei Anwendung von Ammoniak jedoch scheint die Verwandlung in Mellithsäure nur partiell vor sich zu gehen und ein Theil des euchronsauren Ammoniaks sich unverändert zu erhalten. — Mit der so wieder gebildeten Mellithsäure wurden das krystallisirte Ammoniaksalz und das Silbersalz dargestellt, letzteres analysirt und die Säure daraus abgeschieden.

Es war möglich, dass das Paramid gebundenes Wasser enthielt, dass es also eigentlich ein wasserstofffreier Körper wäre $= C_8 N_2 O_3 + H_2 O$. Zur Beantwortung dieser Frage wurde in sehr verdünntes kaustisches Ammoniak Paramid, um die Bildung von Euchronsäure möglichst zu verhüten, auf einmal in grossem Ueberschuss geschüttet, die Auflösung von dem Ungelösten abfiltrirt und mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt. Es entstand ein sehr voluminöser schleimiger Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen gelbliche Stücke bildete. Bei 150° getrocknet, wurde diese Verbindung rein gelb und gab nach dem Verbrennen 51,22 p. C. Silber = 55,01 Silber-

yd. Diess giebt für das Paramid das Atomgewicht = 1187 las berechnete = 1201). Wäre 1 At. Wasser weggegann, so würde das Atomgewicht zu 1088,5 ausgefallen sein.

0,571 dieser Verbindung gaben 0,476 Kohlensäure und 042 Wasser, d. h. der an das Silberoxyd gebundene Körper thielt 51,22 p. C. Kohlenstoff und 1,81 Wasserstoff.

Wird die Silberverbindung bis zu 200° erhitzt, so wird rein braun, verliert noch an Gewicht, es geht aber kein asser, sondern Ammoniak weg. Sie hinterlässt dann 52,74 C. Silber. Erhitzt man sie bis zum Glühen, so zersetzt sie h ganz ruhig, indem sie sich schwärzt und Blausäure entckelt. Diess zeigt, dass bei keiner Temperatur der Wasstoff ohne die gänzliche Zerstörung des Paramids ausgeschiea werden kann.

Euchronsäure. Es wurde erwähnt, dass die Masse, die h dem Erhitzen des mellithsauren Ammoniaks bis zu 150° ückbleibt, durch Wasser in Paramid und in ein lösliches imoniaksalz zerlegt wird. Dieses Salz ist saures euchronres Ammoniak. War die Zersetzung nicht vollständig, so hält es saures mellithsaures Ammoniak; war die Temperatur ier gestiegen, so ist es gelb und enthält den gelben bittern rper. Es setzt sich in kaum krystallinischen weissen Rin ab, ist in kaltem Wasser nur wenig und nur sehr langn löslich und reagirt stark sauer.

Um die Säure daraus abzuscheiden, löst man es in der insten nöthigen Menge siedenden Wassers auf und vermischt se Lösung, noch heiss, mit Salzsäure oder Salpetersäure. wie sie um einige Grade abgekühlt ist, fängt die Säure an, h in Gestalt eines weissen krystallinischen Pulvers abzuscheia; nach dem völligen Erkalten bleibt nur sehr wenig aufget. Man reinigt sie durch Umkrystallisiren aus siedend heism Wasser; durch sehr langsames Erkalten dieser Lösung on sie in kleinen, aber bestimmbaren Krystallen erhalten wern. Durch Essigsäure wird das Ammoniaksalz nicht zersetzt.

Die Euchronsäure krystallisirt in sehr niedrigen, geschoa vierseitigen Prismen, die mehrentheils auf eigenthümliche eise zu Zwillingen verwachsen sind. Sie ist sehr schwer lich, reagirt aber stark sauer und schmeckt ungefähr wie emor tartari. In der Wärme verlieren die Krystalle Wasser

und werden undurchsichtig, ohne zu zerfallen. Sie scheint bei ungleichen Temperaturen gerade Bruchtheile vom ganzen Wassergehalte zu verlieren; zuweilen erhält man sie in gelblichen grösseren Krystallen, die auch in der Form von den farblosen verschieden zu sein scheinen. Aber dann findet man stets Spuren von Ammoniak darin, und es sieht fast aus, als ob sie bei der Krystallisation aus einer salmiakhaltigen Flüssigkeit den Salmiak theilweise zersetzen könne. Bei 200° verliert sie alles Wasser, welches sie ohne Zersetzung abgeben kann.

0,462	Euchronsäure	gaben	0,050	Wasser	=	10,82 p. C.
0,174	—	—	0,018	—	=	10,34 —
0,386	—	—	0,042	—	=	10,88 —
0,203	—	—	0,021	—	=	10,34 —

Die berechnete Wassermenge, die sie bei 200° verliert, ist 10,49 p. C. und beträgt 2 Atome.

Sie lässt sich dann bis zu wenigstens 280° erhitzen, ohne weitere Veränderung. Weiter erhitzt, schmilzt sie unter Kochen und Zersetzung, indem sich, wie beim Paramid, Cyanammonium und ein tief grünes, bitter schmeckendes Sublimat bilden. In ihrer Auflösung in Wasser wird sie bei der Siedehitze nicht verändert, eben so wenig durch Salzsäure oder Salpetersäure. Erhitzt man aber krystallisirte Euchronsäure mit einer zu ihrer Auflösung lange nicht hinreichenden Menge Wassers in einem zugeschmolzenen Glasrohre bis zu 200°, so löst sie sich vollständig auf, ohne sich beim Erkalten abzusetzen, denn sie ist nun in saures mellithsaures Ammoniak verwandelt.

Unter allen bekannten organischen Körpern ist die Euchronsäure durch ihr merkwürdiges Verhalten zu metallischem Zink ausgezeichnet. Sie wird dadurch in einen tief blauen Körper umgeändert, der sich aus der aufgelösten Säure auf das Zink niederschlägt. Stellt man das blanke Metall in eine Auflösung von Euchronsäure, so färbt sich seine Oberfläche augenblicklich prächtig blau. Die Farbe ist so intensiv, dass sich die geringste Spur von Euchronsäure zu erkennen giebt, wenn man einen Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit auf blankes Zink bringt. Der blaue Körper löst sich nicht von selbst vom Metall ab, auch nicht, wenn man es in eine im Sieden befindliche Auflösung stellt. In diesem Falle nimmt der blaue Ueberzug nach und nach eine so intensive Farbe an, dass er schwarz aussieht,

jedoch mit einem deutlichen Scheine in's Rothe, ungefähr wie Indigo. Taucht man nachher das Zink einen Augenblick in sehr verdünnte Salzsäure, so löst sich der blaue Körper ab; man kann ihn nun abfiltriren, auswaschen und trocknen. Er bildet eine schwarze Masse, die kein Zink enthält. Beim gelindesten Erwärmen, selbst auf Papier, wird er augenblicklich durch und durch weiss und ist dann wieder in Euchronsäure verwandelt. Er verhält sich also vollkommen so, wie es Berzelius beim farblosen Indigo entdeckt hat, nur umgekehrt in Bezug auf die Farbe. Dieses Verhalten der Euchronsäure sieht demnach ganz wie ein Reductionsprocess aus, und der blaue Körper kann entweder eine niedrigere Oxydationsstufe des Radicals dieser Säure, oder ihr Radical selbst sein. In der letzteren Voraussetzung schlage ich dafür den Namen *Euchron* vor, der auch passend sein würde, wenn sich eine dritte Vermuthung hinsichtlich seiner Natur als die richtigere erweisen sollte, wenn er nämlich eine neu gebildete Wasserstoffverbindung wäre. Zu meinem grössten Bedauern war es mir, aus gänzlichem Mangel an Material, unmöglich, weitere Untersuchungen über das Verhalten und die Natur des Euchrons vorzunehmen, welches, wie man sieht, Verhältnisse von theoretischer Wichtigkeit darzubieten verspricht. Nur sein ausgezeichnetes Verhalten zu Alkalien kann ich noch angeben. In Ammoniak, so wie in kaustischem Kali, löst es sich mit der prachtvollsten Purpurfarbe auf, die an Intensität und Schönheit die vom übermangansauren Kali oder vom Murexid noch zu übertreffen scheint. Aber in dieser Auflösung ist es in Berührung mit der Luft so leicht veränderlich, dass die Flüssigkeit sogleich anfängt, sich von der Oberfläche an zu entfärben, und dass es hinreicht, sie zu bewegen oder sie auszugiessen, um sie vollkommen farblos zu machen. — Lässt man Platin, in galvanischer Combination mit Zink, in eine Auflösung von Euchronsäure tauchen, so scheint die Bildung des Euchrons nicht vor sich zu gehen; sie tritt aber augenblicklich ein und giebt sich durch die Purpurfarbe am Platin zu erkennen, sobald man die Säure mit Ammoniak sättigt.

Eine andere Bildungsweise des Euchrons findet durch Eisenoxydulsalze statt. Vermischt man Eisenchlorürlösung mit aufgelöster freier Euchronsäure, so wird diese nicht verändert;

fügt man aber dann ein Alkali hinzu, so entsteht ein voluminöser, tief veilchenblauer Niederschlag von grosser Schönheit der Farbe. Man kann ihn nicht unverändert abfiltriren; sowie er an die Luft kommt, nimmt er die Farbe von Eisenoxydhydrat an. In Salzsäure ist er ohne Farbe vollständig löslich. Manganchlorür und Zinnchlorür zeigen keine ähnliche Wirkung. Ich habe bereits angeführt, dass das Paramid, in Alkalien aufgelöst, im ersten Augenblicke die Reactionen der Euchronsäure zeigt; es giebt mit Zink Purpur und mit Eisenchlorür die veilchenblaue Verbindung. Lässt man die Auflösung in Kali eine Zeit lang stehen oder erhitzt sie, so kommen diese Reactionen nicht mehr zum Vorschein; die aus dem Paramid anfänglich gebildete Euchronsäure ist dann unter Ammoniakbildung in Mellithsäure übergegangen.

Es ist hervorzuheben, dass sich bei der Bildung des Euchrons durch Einwirkung von Zink auf die siedende Lösung der Euchronsäure ein Gas (Wasserstoffgas oder Ammoniakgas), jedoch in kaum bemerkbarer Menge, entwickelt. Dass es frei wird, ist gewiss nur eine secundäre Erscheinung, die vielleicht mit dem Umstande zusammenhängt, dass sich zugleich in der Flüssigkeit eine kleine Menge eines weissen Pulvers niederschlägt, welches mellithsaures Zinkoxyd zu sein scheint; wenigstens enthält es Zinkoxyd und riecht beim Erhitzen aromatisch wie ein mellithsaures Salz.

Wenn es mir unmöglich war, die Vorgänge bei diesen Erscheinungen genauer zu erklären, so ist es mir wenigstens gelungen, wie ich glaube, die Zusammensetzung der Euchronsäure festzustellen. Die Bestimmung derselben war vor Allem von Wichtigkeit, weil sie den Schlüssel zur exacten Erklärung ihrer Bildung enthielt. Es wurde bereits erwähnt, dass sie sich mit Wasser von 200° in Mellithsäure und Ammoniak verwandelt.

Da das Paramid dieselbe Metamorphose erleidet, so musste in der Zusammensetzung zwischen beiden Körpern eine einfache Beziehung obwalten; sie mussten entweder isomerisch sein und beide dann dieselben Quantitäten von Mellithsäure und Ammoniak hervorbringen, oder die relativen Quantitäten beider Producte mussten ungleich sein. Ohne diese Controle wäre es mir bei den geringen Mengen, die mir zur Untersuchung zu

ebote standen, unmöglich gewesen, die Zusammensetzung mit 'ahrscheinlichkeit auszumitteln.

Zur Bestimmung des Atomgewichtes der Euchronsäure ürden das Silbersalz und das Bleisalz dargestellt.

Das *Silbersalz* ist ein blass schwefelgelbes, schweres Pul- ŕ, welches aus einer verdünnten Auflösung von salpetersau- in Silberoxyd durch freie Euchronsäure gefällt wird. Anfangs st sich der Niederschlag beim Umschütteln wieder auf; aus iem solchen wieder klar gewordenen Gemische setzt sich aber in das Silbersalz beim Erkalten ab. Es ist bemerkenswerth, ss sich dieses Salz nicht in Ammoniak auflöst; es wird aber durch verändert und farblos und schlämmt sich dann so auf, ss beim Filtriren der grösste Theil durch das Papier geht. elleicht enthält es nun einen andern Körper; jedenfalls ent- lt es aber nach dieser Einwirkung des Ammoniaks noch ber. Hat man zu einer siedend heissen Euchronsäurelösung r so lange tropfenweise eine neutrale Silberlösung gemischt, noch Trübung erfolgt, filtrirt dann und mischt zu der Flüs- keit tropfenweise Ammoniak, so erhält man einen höchst vo- ninösen schleimigen Niederschlag, der sich kaum abfiltriren st und beim Auswaschen, wobei das Wasser höchst langsam rchgeht, sich theilweise wieder auflöst. Es scheint dieselbe rbindung zu sein. — Salzsäure scheidet aus dem euchron- iren Silber die Euchronsäure wieder mit allen ihren Eigen- iaften ab. Beim Erhitzen zersetzt sich dieses Salz ruhig, ter Abscheidung von viel Kohle und Entwickelung eines mit ülicher Flamme brennenden Gases, das anfänglich aroma- sh, wie verbrennende Mellithsäure, nachher wie Cyansäure cht. Nach Verbrennung der Kohle bleibt das Silber ziem- h fest zusammengesintert zurück.

0,342 Gr. euchronsaures Silberoxyd, bei 170° getrocknet, ben 0,198 Silber = 62,17 p. C. Silberoxyd.

0,396 Gr. euchronsaures Silberoxyd, bei 150° getrocknet, ben 0,2985 Chlorsilber = 60,95 p. C. Silberoxyd.

0,393 Gr. euchronsaures Silberoxyd, bei 200° getrocknet, ben 0,230 Silber = 62,85 p. C. Silberoxyd.

Nimmt man die letzte Zahl, = 62,85, als die richtigste d in dem Salze 1 At. Silberoxyd an, so wird hiernach das omgewicht der Euchronsäure = 858. Die zweite giebt 930.

0,758 Silbersalz, bei 160° getrocknet, gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,558 Kohlensäure und 0,013 Wasser. Diess beträgt 20,23 p.C. Kohlenstoff und 0,189 p.C. Wasserstoff (oder 1,71 p.C. Wasser) und zeigt, dass im Silbersalz auf 1 Atom Silber 6 At. Kohlenstoff enthalten sein müssen.

Das *Bleisalz* wurde durch Vermischen einer siedend heissen Lösung von Euchronsäure mit einer verdünnten Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd erhalten. Das Salz setzt sich erst beim Erkalten in mikroskopischen gelben Krystallen ab, die ein lebhaft gelbes Pulver bilden. Wird die abgegossene Flüssigkeit bis zum starken Sieden erhitzt, so trübt sie sich und setzt einen schweren *weissen* Niederschlag ab, der mellithsaures Bleioxyd ist. Das Bleioxyd wirkt also hier wie die Alkalien.

0,220 euchronsaures Bleioxyd verloren nach dem Erhitzen bis zu 160° 0,025 Wasser = 11,36 p.C.

0,195 wasserfreies Salz gaben nach dem Verbrennen 0,0827 Bleioxyd oder 42,41 p. C. Diess giebt 1893 oder ungefähr ein doppelt so hohes Atomgewicht, als das Silbersalz gab, und zeigt, dass entweder letzteres 2 At. Silberoxyd, oder das Bleisalz auf 1 At. Base 2 At. Säure enthält.

Erst nachdem diese Bestimmungen gemacht waren, fand ich, dass beide Salze, die ich nach dem Erhitzen bis zu 150 bis 160° für wasserfrei hielt, in der That noch Wasser enthalten, welches erst bei einer Temperatur weggeht, wobei die Säure selbst zersetzt zu werden anfängt. Es mangelte mir nun aber an Material, um die Analysen mit Rücksicht hierauf zu wiederholen. Nur beim Silbersalz hatte ich zuletzt gefunden, dass 0,4015 Gr., bereits bei 150° getrocknet, bei 200° noch 0,0085 oder 2,11 p. C. Wasser verloren. Der nach der gleich anzugebenden Formel berechnete Wassergehalt beträgt 2,38, woraus hervorgeht, dass schon bei 150° das Salz angefangen hatte, Wasser zu verlieren. Hieraus sind die Differenzen in den obigen Analysen des ungleichen Temperaturen ausgesetzten Silbersalzes erklärlich.

Die Analyse der freien, zuvor bis zu 200° erhitzten Euchronsäure gab folgende Resultate:

I. 0,253 gaben	0,448 Kohlensäure	= 48,96 p.C.	Kohlenstoff,
	0,040 Wasser	= 1,75 —	Wasserstoff.
II. 0,197 —	0,374 Kohlensäure	= 48,70 —	Kohlenstoff,
	0,027 Wasser	= 1,51 —	Wasserstoff.

III. 0,313 gaben $\{$ 0,547 Kohlensäure = 48,32 p. C. Kohlenstoff, 0,040 Wasser = 1,41 — Wasserstoff. $\}$

Bei einer Stickstoffbestimmung, die nur einmal, und zwar mit einer gelben, also wahrscheinlich ammoniakhaltigen Säure gemacht und die auch sonst nicht ganz tadellos ausgeführt wurde, gaben 0,202 Säure 17,49 C. C. Stickgas bei 0°, also 10,98 p. C. Stickstoff.

Diese Resultate scheinen mir, wenn man dabei die Bildungsweise der Euchronsäure und ihr Verhalten zu Wasser bei 200° in Betracht zieht, nur mit der Zusammensetzung = $C_{12}N_2O_6$ vereinbar zu sein.

Ihr Atomgewicht ist dann = 1694,29. Das aus dem Bleisalz abgeleitete Atomgewicht, wenn man 1 At. Wasser abzieht, ist = 1781, das aus dem bei 150° getrockneten Silbersalz berechnete, wenn man es verdoppelt und 1 At. Wasser abzieht, = 1747. Ich habe schon oben den Grund der mangelnden bessern Uebereinstimmung angegeben. Er gilt auch für die 1 p. C. Wasser, die bei der Analyse des Silbersalzes mit Kupferoxyd erhalten wurden.

Das wasserfreie Silbersalz ist dann $2AgO + C_{12}N_2O_6$, das wasserhaltige = $2AgO + C_{12}N_2O_6 + H_2O$ und enthält 2,38 p. C. Wasser.

Das bei 150° getrocknete Bleisalz ist $PbO, C_{12}N_2O_6 + H_2O$ und enthält nach der Rechnung 43,56 p. C. Bleioxyd. Die Analyse gab 42,41, das krystallisirte unverwitterte dagegen $PbO, C_{12}N_2O_6 + 5H_2O$. Nach der Rechnung verliert es beim Erhitzen ⁴⁄₅ des Wassers oder 12,32 p. C. Der Versuch gab 11,36.

Die bis 200° erhitzte Euchronsäure ist = $2H_2O + C_{12}N_2O_6$, die krystallisirte enthält ausserdem noch 2 At. Wasser, die beim Erhitzen weggehen und nach der Rechnung 10,48 betragen. Das Mittel von vier Versuchen gab 10,59.

Hiernach erhält man dann folgende Zusammensetzungen *):

*) In dem in den *Göttingischen gelehrten Anzeigen, Nr. 5. 1841*, enthaltenen Abdruck dieser Abhandlung ist die Zusammensetzung der Euchronsäure anders als hier berechnet. Ich muss daher bemerken, dass die obigen Angaben, die sich auf neuere Versuche gründen, als die richtigen und allein gültigen zu betrachten sind.

Das wasserfreie Silbersalz.

			Ber	Gef.
2AgO	=	2903,22	63,14	62,85
C_{12}	=	917,25	19,95	20,23
N_2	=	177,04		
O_6	=	600,00		
		4597,51.		

Euchronsäure, bis zu 200° erhitzt $= 2H_2O + C_{12}N_2O_6$

			Ber.	Gef. I.	Gef. II.	Gef. III.
12 At.	Kohlenstoff	917,25	47,79	48,96	48,70	48,3[illegible]
2 -	Stickstoff	177,04	9,23	—	—	10,98
6 -	Sauerstoff	600,00	31,26	—	—	27,93
2 -	Wasser	224,96	11,72	15,81	13,70	12,77
		1919,25	100,00			100,00

Das am meisten abweichende Resultat der Analyse I. v dient am wenigsten Vertrauen, weil dazu eine gelbliche, jedenfalls nicht vollkommen reine Euchronsäure angewandt wu

Das euchronsaure Ammoniak, wie es nach dem Erhit des mellithsauren Ammoniaks erhalten wird, müsste dann wa scheinlich nach der Formel $N_2H_8, H_2O + H_2O, C_{12}N_2O_6$ zus mengesetzt sein. Ich habe es analysirt, nach dem Erhitzen zu 200°, wobei es sich nicht verändert.

0,308 gaben { 0,486 Kohlensäure = 43,62 p.C. Kohlenstoff
0,081 Wasser = 2,91 — Wasserstoff }

Nach der Rechnung enthält es:

			Ber.	Gef.
12 At.	Kohlenstoff	917,22	42,98	43,62
10 -	Wasserstoff	62,39	2,92	2,91
4 -	Stickstoff	354,08		
8 -	Sauerstoff	800,00		
		2133,69.		

Die berechnete Zusammensetzung der wasserfreien Euchr säure ist:

12 At.	Kohlenstoff	917,22	54,138
2 -	Stickstoff	177,04	10,449
6 -	Sauerstoff	600,00	35,413
		1694,26	100,000.

Die Zersetzung des mellithsauren Ammoniaks in höherer Temperatur besteht dann darin, dass aus 7 At. des Salzes entstehen:

2 At.	Paramid	=	$C_{16}H_4\ N_4O_8$
1 -	Euchronsäure	=	$C_{12}\ \ N_2O_6$
4 -	Ammoniak	=	$H_{24}N_8$
14 -	Wasser	=	$H_{28}\ \ O_{14}$
7 At.	melliths. Ammoniak	=	$C_{28}H_{56}N_{14}O_{28}$.

Bei der Umwandlung der Euchronsäure mit Wasser von 200° in Mellithsäure und Ammoniak metamorphosirt sich 1 At. Säure mit 3 At. Wasser ($=C_{12}\,H_6\,N_2\,O_9$) zu 3 At. Mellithsäure und 1 Aeq. Ammoniak.

3 At.	Mellithsäure	=	$C_{12}\ \ O_9$
1 -	Ammoniak	=	H_6N_2
			$C_{12}H_6N_2O_9$.

Bei derselben Umwandlung des Paramids bilden die Elemente von 1 At. Paramid und von 2 At. Wasser ($=C_8H_6N_2O_6$) 2 At. Mellithsäure und 1 Aeq. Ammoniak.

2 At.	Mellithsäure	=	$C_8\ \ O_6$
1 -	Ammoniak	=	H_6N_2
			$C_8H_6N_2O_6$.

Auch stellt sich noch die andere Zusammensetzungsbeziehung zwischen Paramid und Euchronsäure heraus, dass nämlich 3 At. Paramid, $= C_{24}H_6N_6O_{12}$, die Elemente von 2 At. Euchronsäure und 1 Aeq. Ammoniak enthalten, gleichsam als ob Paramid zweifach - euchronsaures Ammoniumoxyd gewesen wäre, welches 2 At. Wasser verloren hätte.

Es ist wahrscheinlich, dass Paramid und Euchronsäure, für sich der Einwirkung einer begrenzten höhern Temperatur ausgesetzt, ebenfalls wieder neue und merkwürdige Verwandlungsproducte erzeugen werden. Immer, wenn man mellithsaures Ammoniak, oder Paramid, oder Euchronsäure bis zur Zerstörung erhitzt, erhält man ein tief grünes Sublimat und einen gelben krystallinischen bittern Körper. Ehe ich die oben beschriebene einfache Metamorphose des mellithsauren Ammoniaks bei 150° beobachtet hatte, unterwarf ich eine Portion des Salzes in einer Retorte der trocknen Destillation, in einem Metallbade bei einer Temperatur zwischen 300 und 350°. In die Vorlage ging Wasser und Ammoniak, theils freies, theils koh-

lensaures, über, und im Gewölbe der Retorte bildet sich ein blaugrünes, halbgeschmolzenes und in viel kleinerer Menge ein weisses, wollig krystallinisches Sublimat. Die Masse in der Retorte war verkohlt. Als sie mit Wasser behandelt wurde, konnte man darin grünlich-gelbe, sehr glänzende Krystallnadeln unterscheiden, die aber von der übrigen Masse nicht mechanisch zu trennen waren. Beim Verdunsten hinterliess das Wasser eine kleine Menge eines sauren Rückstandes. Die ganze Masse in der Retorte wurde mit verdünntem Ammoniak digerirt, womit eine dunkel-blaugrüne Auflösung entstand. Beim Erkalten schieden sich daraus feine weisse Blättchen, jedoch nur in geringer Menge ab, die nach dem Abfiltriren und Trocknen eine weisse schimmernde Masse bildeten. Diese verflüchtigte sich ohne Zersetzung zu einem wolligen Sublimat. — Die dunkelgrüne Lösung in Ammoniak, woraus sich diese Substanz abgesetzt hatte, gab bei der Sättigung mit Salzsäure einen dunkel-blaugrünen, sich leicht aufschlämmenden, schwer auswaschbaren Niederschlag. Der Menge nach schien er das wesentlichste Zersetzungsproduct zu sein. Nach dem Trocknen bildete er eine glänzende schwarze, sich leicht zerbröckelnde Masse, die beim Zerreiben ein dunkelgrünes Pulver gab. Beim Erhitzen scheint sie nichts anderes als Kohle und Cyanammonium zu geben. Aus der von diesem Körper abfiltrirten Flüssigkeit setzten sich bald nachher kleine gelbe Krystalle ab, die ohne Zweifel mit den anfangs in der destillirten Masse beobachteten Krystallnadeln identisch und wahrscheinlich derselbe bittere Körper waren, den man nach zu starkem Erhitzen dem Paramid beigemengt findet.

XX.

Ueber verschiedene Gegenstände der neueren Chemie.

(Aus einem Schreiben des Freih. v. Berzelius an Erdmann, vom 9. April 1841.)

Für die neue, höchst interessante Mittheilung der fortgesetzten Versuche über die Metamorphose des Indigo's mit Chlor*)

---

*) D. Journ. XXII. 257.

bin ich Ihnen sehr dankbar und habe sie für meinen Jahresbericht benutzt. Besonders haben mich dabei die beiden sauren Körper, die Chloranilsäure und das $C_{12}Cl_{10}$ interessirt. Es ist eine ganz neue Art von Verbindung, in welcher ein Chlorid als Säure auftritt und sich mit oxydirten Basen verbindet. Wenn wir die vormals sogenannten salzsauren Salze ausnehmen, existirt kein anderes Beispiel davon, und diese basischen Salze sind doch anderer Art. Die sogenannte Xanthogensäure giebt für Schwefelkohlenstoff ein analoges Beispiel. Wie in dieser der elektro-negative Bestandtheil der Säure Schwefel ist, so ist er in den von Ihnen entdeckten Chlor. Offenbar ist die Chloranilsäure ein saures Chlorid eines Kohlenwasserstoffes und die Verbindung $C_{12}Cl_{10}$ ein saures Chlorid des Kohlenstoffes. Auch die Zusammensetzung dieses Chlorids ist von dem höchsten Interesse, indem dieser Körper viele Atome von jedem Bestandtheil enthält, so wie die Krokonsäure, die Mesoxalsäure, die Honigsteinsäure, die Rhodizinsäure. Es offenbart sich hier in dem Reiche der Metamorphosen eine Zusammensetzungsart, die weder in der rein organischen, noch in der unorganischen Chemie gewöhnlich ist, wo nämlich viele Atome des positiven Elements mit vielen Atomen des stark negativen Elements sich zu einem einzigen, gar nicht indifferenten zusammengesetzten Atom verbinden. Es ist wohl nicht mit einem gesunden und nüchternen Urtheil vereinbar, in der Verbindung $C_{12}Cl_{10}$ einen Theil des Chlors als Bestandtheil des zusammengesetzten Radicals zu betrachten, um aus dem andern Theile das elektro-negative Element zu machen. Es scheint mir, dass solche Schlüsse nicht nur ganz arbiträr sind, sondern sogar widersinnig. Wenn daher $C_{12}H_4Cl_6$ und $C_{12}Cl_{10}$ in Krystallform und äusseren Eigenschaften nahe übereinkommen, so lässt sich dieses sogar *a priori* aus den Kopp'schen und Ammermüller'schen Speculationen über gleiche Atomvolumina herleiten und beruht auf einem ganz gleichen Bau von gleichgestalteten Materialien, was mit der specifischen chemischen Natur nichts zu thun hat. In dieser Hinsicht giebt Ihre Entdeckung dieser beiden Verbindungen uns einen neuen Stützpunct, an welchen wir uns festhalten können in diesem chaotischen Meere der organischen Chemie, diesen Metamorphosen, die uns doch einmal das Räthsel der organischen Zusammensetzung enthüllen werden.

Es ist Plantamour geglückt, das Stickstoffquecksilber darzustellen, welches Mitscherlich nicht gelingen wollte. Es ist ein fürchterliches Knallpräparat, das dem Jodstickstoff in der Heftigkeit seiner Explosion nicht nachsteht, ist aber bei weitem nicht so empfindlich. Es ist ein dunkelbraunes Pulver, das sowohl durch Hitze, etwa über 200°, als durch Schlag mit Feuererscheinung explodirt. Mit Kupferoxyd nach Art einer organischen Analyse zerlegt, giebt es kein Wasser, sondern bloss Stickstoff und Quecksilber. Der eigentliche Entdecker der Stickstoffmetalle ist aber Schrötter in Grätz, der mir schon im vorigen Sommer ein detonirendes Stickstoffkupfer zusandte und mehrere Stickstoffmetalle, z. B. die Stickstoffverbindungen des Eisens, Nickels, Kobalts u. s. w., beschrieb. Das nach Liebig's Methode hergestellte Chrom soll nach ihm eine Amidverbindung enthalten.

Plantamour hat von Regnault's Speculation Veranlassung genommen, das Uran zu untersuchen, um zu finden, ob das durch Wasserstoff hergestellte Uran nicht eine niedrigere Oxydationsstufe, etwa wie die des Vanadiums, sein könnte. Es hat sich aber gezeigt, dass Kalium es nicht verändert; es lässt sich davon abdestilliren, indem nur wenig vom Uran gebunden in der Glühhitze zurückbleibt, welches sich nachher mit Wasserstoffentbindung durch Wasser entziehen lässt, indem das feinzertheilte Uran als gelbbraunes Pulver abgeschieden wird. Die specifische Wärme des Urans macht daher eine Ausnahme von der Regel, eben so wie der Kohlenstoff und der Diamant, nur aber in entgegengesetzter Richtung. Vielleicht werden auch Bor und Silicium das Nämliche thun.

Wenn man der Reiset'schen Base eine rationelle Formel zu geben versucht, so scheint sie mir die Natur der vegetabilischen Salzbasen zu enthüllen. Diese Base im krystallisirten Zustande ist $\dot{P}t N H_3 + \dot{N} H_4$, es ist Ammoniumoxyd, mit Platinoxydulammoniak (um mich der Gerhardt'schen Expression zu bedienen) *copulirt*, und dieses Ammoniumoxyd ist das kaustisch Alkalische, das Basische darin, was sich mit den Säuren verbindet; das Platinoxydul-Ammoniak ist die Copula, die der Basis in die Verbindungen folgt. Die Gros'sche Basis ist von der nämlichen Art, hat aber, wenn anders der Wasserstoffgehalt zuverlässig ausgemittelt ist, Platinchlorür-Amid zur Co-

pula = $PtClNH_2$. Die vegetabilischen Salzbasen sind also Ammoniak, copulirt entweder mit einem organischen, nicht stickstoffhaltigen Oxyd, oder, wenn der Stickstoffgehalt die Sättigungscapacität übersteigt, entweder mit einem stickstoffhaltigen Oxyde, oder mit einem Oxydammoniak, oder mit einem Oxydamid copulirt. So wie man in der Reiset'schen Base das Ammoniumoxyd durch gelinde Hitze zersetzen kann, indem 1 At. Wasser entweicht, das Ammoniak aber zurückgehalten wird, so ist dieses auch bei den vegetabilischen Salzbasen der Fall. Mir will diese Sache als ausgemacht erscheinen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass eine grosse Menge solcher copulirter Basen existirt. Ettling's Salicylimid-Metalloxyde, Aschoff's Verbindung des salpetersauren Silberoxyds mit Senfölammoniak scheinen der Art zu sein, nur mit dem Unterschiede, dass hier das Metalloxyd die Basis und die Ammoniak- oder Amidverbindung die Copula ist.

Sie werden bemerkt haben, wie vielfältig sich diese copulirten Säuren und Basen mit jedem Jahre vermehren. Es ist daher diese Art von Verbindung eine allgemeine, möglicher Weise weit allgemeiner als wir bis jetzt vermuthet haben. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass viele von den organischen Verbindungen, wie z. B. Amygdalin, Asparagin, Proteïn u. s. w., solche copulirte Verbindungen eines in der Verbindung activen Oxyds mit einem andern passiven und copulirten Oxyde sind, das dem activen in die Verbindungen folgt, wodurch das ausnehmend grosse Atomgewicht dieser Körper leicht zu erklären wäre. Es scheint mir äusserst wahrscheinlich, dass die Mehrzahl der Verbindungen, die durch Austausch des Wasserstoffes gegen Chlor entstehen, ein actives, gewöhnlich elektro-negatives Oxyd mit einem passiven Chlorid copulirt enthalten. Ansichten dieser Art scheinen mir die wesentlichsten theoretischen Dunkelheiten dieser Substitutionen wegzuräumen.

Bei der Bearbeitung für meinen Jahresbericht von Dumas's interessanter Abhandlung über die Zerlegung der organischen Stoffe durch Einwirkung von Kalihydrat ist mir aufgefallen, dass stickstoffhaltige Körper dabei ihren ganzen Stickstoffgehalt als Ammoniak abgeben müssen, welchen man in Salzsäure, wie Kohlensäure in Kalilauge, auffängt und als Platinsalmiak wiegt. Ich verfolge mit Plantamour diese Idee.

Um uns gegen Cyanbildung zu verwahren, haben wir mit Cyanverbindungen angefangen. Sie geben Ammoniak so gut wie Salmiak und Kalk. Welche schätzbare und leichte Controle der Stickstoffbestimmungen wird nicht daraus entstehen, wenn in der That Alles so geht, wie es jetzt den Anschein hat. Wir machen die Versuche ganz so wie die gewöhnlichen organischen Analysen und lassen die Dämpfe durch ein Stück ungemischtes und stark erhitztes Gemenge von Kalihydrat und Kalkerdehydrat streichen, um solche Körper, wie z. B. Ad ($C_{12}H_8+NH_3$), zu zersetzen.

XXI.

Einwirkung des Ammoniakgases auf brennende Kohlen; Bildung von cyanwasserstoffsaurem Ammoniak und Entwickelung von Wasserstoffgas.

Von

LANGLOIS.

(*Compt. rend. T. XII. p. 253.*)

Man findet in den meisten Handbüchern der Chemie, dass das Ammoniakgas, wenn es über weissglühende Kohlen streicht, Cyanwasserstoffsäure hervorbringt. Herr Thénard berichtet, nach einer Angabe von Clouet, dass sich Stickstoff und Kohlenwasserstoffgas entwickeln, und dass sich eine in Wasser lösliche Substanz bildet, die den Geruch nach bittern Mandeln besitzt und die man für Blausäure gehalten hat. Liebig schreibt Scheele'n diese Entdeckung zu. Die Abhandlungen dieses berühmten Chemikers sprechen aber nicht von dieser Einwirkung. Man liest darin, dass das chlorwasserstoffsaure Ammoniak in Verbindung mit Pflanzenkohle und Kali bis zur Rothglühhitze erwärmt, Blutlauge, Kaliumcyanür erzeugt.

Obgleich der Gedanke, das Ammoniakgas bei erhöhter Temperatur mit Kohle in Berührung zu bringen, über ein halbes Hundert Jahre zurückgeht, so ist doch der Versuch niemals wiederholt worden. Die Bildung von Cyanwasserstoffsäure unter diesen Umständen schien mir eine interessante Thatsache und einer Bekräftigung wohl werth zu sein.

Ich brachte ausgebrannte Kohlen in eine Porcellanröhre, die durch einen Reverberirofen gesteckt war; ich setzte das eine Ende der Röhre in Verbindung mit einem Apparat, in welchem Ammoniakgas entwickelt und durch Hinstreichen über Stücke gebrannten Kalkes getrocknet wurde; an das andere Ende befestigte ich eine röhrenartige Vorlage von der Form eines U, umgeben mit einem Gemenge von Eis und Kochsalz und so gebogen, dass sie das Gas unter Wasser- oder Quecksilberglocken leiten konnte. Als der Apparat dergestalt zusammengefügt und seine Verbindungen gut verkittet waren, brachte man die Temperatur des Porcellanrohres bis zur Glühhitze.

Als die Hitze des Rohres so hoch gestiegen war, liess ich fast eine Stunde hindurch in das Innere desselben einen Strom von trocknem Ammoniakgas streichen; während dieser ganzen Zeit entwickelte sich ein brennbares Gas, welches leichter über Wasser als über Quecksilber aufgefangen wurde. Wenn der Versuch mit Sorgfalt geleitet wird, so ist das entweichende Gas nur von einer geringen Menge Ammoniak begleitet, es führt nur ein wenig von dem Product mit sich, welches sich in der Vorlage verdichten soll; letztere enthielt im untern Theile viele kleine prismatische Krystalle, deren Gestalt in keiner Weise der von krystallisirter Cyanwasserstoffsäure ähnelten. Um sie zu sammeln, war ich genöthigt, die Uförmige Röhre in mehrere Stücke zu zerschneiden; ich löste sie dann mit einem Glasstabe und verwahrte sie augenblicklich in einem Fläschchen mit eingeschmirgeltem Stöpsel. Es waren ungefähr 15 Grammen davon vorhanden. Der Versuch kann nicht vollständigen Erfolg haben, sobald nicht das Ammoniakgas gut getrocknet und die Kohle völlig ausgeglüht ist; eine oberflächliche Prüfung bewies mir schon, dass diese Substanz keine Cyanwasserstoffsäure ist, sondern vielmehr cyanwasserstoffsaures Ammoniak. Sie schlägt die Eisensalze blau nieder; Kalilösung entwickelt Ammoniak aus derselben, verdünnte Schwefelsäure macht Cyanwasserstoffsäure frei. Sie ist sehr flüchtig, wird in wenig Tagen schwarz, und zwar um so schleuniger, je höher die Temperatur ist; in einer mit Eis rings umgebenen Flasche erhält sie sich eine Zeit lang ohne alle Umwandlung. Ihre Beständigkeit scheint viel grösser als die des in gewöhnlicher Weise bereiteten cyanwasserstoffsauren Salzes.

Die Ursache des Entstehens von cyanwasserstoffsaurem Ammoniak mittelst der Kohle und des Ammoniaks konnte sich nur durch eine Analyse des während der Bildung entwickelten Gases herausstellen. Diess Gas, über Wasser aufgefangen, ist geruchlos und entzündet sich, wenn man eine brennende Kerze nähert. Das Verbrennungsproduct macht in Kalkwasser keinen Niederschlag. Mit Chlor zusammen verbrannt, liefert es weisse saure Dämpfe ohne Absatz von Kohle. Aus diesen Anzeigen schon erkennt man die Anwesenheit von Wasserstoff; aber diess Gas könnte noch Stickstoff eingemengt enthalten und vielleicht ein wenig Kohlenwasserstoffgas. Der einzige, nun zu machende Versuch bestand darin, das Gas im Eudiometer mittelst Sauerstoff zu verpuffen; ich nahm dieses über Quecksilber vor und trug alle Sorgfalt, die ein solches Experiment erheischt.

Ich mass in einer graduirten Röhre 50 Theile dieses Gases und eine gleiche Menge reinen Sauerstoffgases. Ich liess dies Gemenge in das Eudiometer treten, welches ich verschloss, bevor ich den elektrischen Funken durchschlagen liess. Der gasige Rückstand, von Neuem gemessen, zeigte 25 Theile oder ein Viertel des angewandten Gemenges; eine Kalilösung hat das Volumen derselben nicht vermindert. Um mich zu versichern, dass der gasige Rückstand keinen Stickstoff enthalte, verschaffte ich mir denselben nochmals durch Wiederholung des Experiments. Ich liess ihn darnach mit dem Doppelten seines Volumens an Wasserstoff zusammen in's Eudiometer treten und bewirkte die Entzündung dieses Gemenges. Sobald das Instrument geöffnet wurde, erhob sich das Quecksilber darin und füllte es vollständig an. Da ich diesen Versuch für sehr wichtig hielt, so wiederholte ich denselben mehrmals und stets mit demselben Erfolge. Er zeigt, dass das Gas, welches sich während der Bildung des cyanwasserstoffsauren Salzes entwickelt, reines Wasserstoffgas ist. Man würde also im Irrthum sein, wenn man länger, mit Clouet, annähme, dass dieses Gas ein Gemenge von Stickstoff und Kohlenwasserstoffgas sei.

Jetzt, da wir die Natur der Producte kennen, welche entstehen, wenn das gasförmige Ammoniak mit glühenden Kohlen in Berührung tritt, sollte es doch wohl möglich sein, uns über ihre Entstehung Rechenschaft zu geben.

Ich glaube es, aber es muss der Ausspruch gewagt wer-

den, dass die atomistische Zusammensetzung der Cyanwasserstoffsäure, so wie sie heut zu Tage angenommen ist, vielleicht nicht genau sein möchte. Da man diese Säure stets erhält, wenn man Cyan und Wasserstoff im *status nascens* zusammenbringt, so ist es natürlich, dass das Cyan darin dieselbe Rolle spielt, wie die Halogene in den Wasserstoffsäuren. Dennoch möchten die so eben von uns beobachteten Thatsachen zu der Meinung führen, dass eine aus anderer Verbindung tretende Verbindung von Stickstoff und Wasserstoff sich auch mit dem Kohlenstoff vereinigen und Cyanwasserstoffsäure bilden kann, ohne dass dem Entstehen dieser Säure nothwendig die Bildung eines binären Atoms von Stickstoff und Kohlenstoff vorangehen müsse. Wir könnten also annehmen, dass ein Atom Ammoniak $N_2 H_6$ in Berührung mit brennenden Kohlen sich umsetzt in $N_2 H_2 + H_4$, dass diese 4 Atome oder 2 Aequivalente Wasserstoff durch 2 Aequivalente Kohle ersetzt werden, um Cyanwasserstoff $N_2 H_2 C_2$ zu bilden, welcher dann sogleich mit einem Aequivalent unzersetzten Ammoniaks in Verbindung tritt. In diesem Falle würde der Kohlenstoff einem Theile Wasserstoff des Ammoniaks sich substituiren, wie sich das Chlor dem Sauerstoff in den Metalloxyden substituirt, wenn dieselben bei erhöhter Temperatur der Einwirkung dieses Körpers ausgesetzt werden. Ausserdem unterliegt es keinem Zweifel, dass der Ueberschuss von Ammoniak ein Wesentliches zur Hervorrufung dieses Phänomens beiträgt, wegen seines Bestrebens, sich mit den Säuren zu verbinden; ohne diesen Ueberschuss von Ammoniak würde sicherlich die Cyanwasserstoffsäure nicht zum Vorschein kommen.

Kann man wohl leichter unter diesen Umständen die Bildung des cyanwasserstoffsauren Ammoniaks erklären, wenn man seine Zusammensetzung als Ammoniumcyanür darstellt? Ich meine nicht. Man müsste annehmen, dass ein Aequivalent Ammoniak vollständig zersetzt wird, dass sich der Stickstoff mit der Kohle verbindet, dass von den 6 Atomen Wasserstoff 4 frei werden und 2 sich mit einem Atom Ammoniak verbinden, um Ammonium zu bilden. Die Reaction scheint mir, so betrachtet, zu complicirt, um der Ausdruck der Wahrheit zu sein.

Streicht das Ammoniak über die rothglühenden Kohlen, so liefert es in kurzer Zeit eine grosse Menge cyanwasserstoffsaures Ammoniak. Diess Verfahren ist sehr einfach und ich

halte es für vorzüglicher als die anderen. Das so erhaltene Salz scheint mir, wie schon gesagt, viel beständiger, als wenn man wasserfreie Cyanwasserstoffsäure mit Ammoniakgas sättigt.

Chlor greift dasselbe augenblicklich unter Wärmeentwickelung an; es bildet sich chlorwasserstoffsaures Ammoniak und gasförmiges Cyanchlorür, welches ich aufgefangen und durch Aufnahme in eine mit Kältemischung umgebene Flasche consolidirt habe. Brom verhält sich gegen dasselbe wie Chlor.

Das cyanwasserstoffsaure Ammoniak löst sich leicht in Wasser und scheint sich nicht augenblicklich zu zersetzen, wie Liebig in seiner „*Organischen Chemie*“ angiebt. Ich glaube sogar, dass diess das einzige Mittel ist, um dasselbe eine Zeit lang unverändert aufzubewahren. Es ist auch sehr löslich in Alkohol und viel weniger in Aether. Es ist eins der heftigsten Gifte; 5 Centigrammen wurden in Wasser aufgelöst und einem Kaninchen gegeben, welches augenblicklich, nachdem es diese Flüssigkeit verschluckt hatte, einen Schrei ausstiess und starb. Ich glaubte, es würde interessant sein, zu erfahren, ob es mit gleicher Heftigkeit auf Hunde einwirke. Man gab also ein Decigramm davon einem Hunde von mittlerer Grösse. Das Thier zuckte einige Secunden, fiel um und starb.

Die kräftige Einwirkung des cyanwasserstoffsauren Ammoniaks auf die Thiere lässt mich glauben, dass mit Erfolg das Ammoniak nicht angewandt werden kann, um eine Vergiftung mit Cyanwasserstoff aufzuheben. Ich habe zu dem Ende Versuche gemacht, die ich nicht mittheilen will, die mir aber darthun, dass das Ammoniak blos durch seine aufregenden Eigenschaften wirkt.

Herr Gay-Lussac ist der erste Chemiker, der das cyanwasserstoffsaure Ammoniak kennen lehrte; er hat wegen der grossen Flüchtigkeit desselben nicht versucht, die Zusammensetzung zu bestimmen. Liebig sagt, dass es aus einem Aequivalent Basis und einem Aequivalent Säure bestehe. Da das Salz, welches ich studirte, unter neuen Umständen hervorgebracht war, so wollte ich wissen, ob seine Zusammensetzung dieselbe mit dem von dem gelehrten Chemiker in Giessen analysirten Salze sei. Gleich nach seiner Bereitung verschloss ich es in einer vollkommen verstöpselten Flasche, welche ich genau

ägte. Ich löste einen kleinen Theil des Salzes, das sie ent-
elt, in Wasser auf und wägte die Flasche von Neuem. Das
ewicht, welches sie verloren hatte, gab mir das des aufgelösten
alzes. Durch diese Vorsichtsmaassregeln umging ich die Furcht
r einem durch die Flüchtigkeit bedingten Verlust. Die Auf-
sung von cyanwasserstoffsaurem Ammoniak wurde mit einer Auf-
sung von salpetersaurem Silberoxyd behandelt, welches augen-
cklich einen weissen Niederschlag von Cyansilber bildete.
e Flüssigkeit wurde mit Salpetersäure leicht angesäuert.

I. 0,090 Gr. cyanwasserstoffsaures Ammoniak gaben
ansilber: 0,260 Gr.

II. 0,082 Gr. cyanwasserstoffsaures Ammoniak gaben
ansilber: 0,245 Gr.

III. 0,170 Gr. cyanwasserstoffsaures Ammoniak gaben
ansilber: 0,515 Gr.

Das Mittel aus diesen Versuchen ergiebt, dass 0,114 Gr.
anwasserstoffs. Ammoniak 0,340 Gr. trocknes Cyansilber lie-
n, welches 0,068 Gr. Cyanwasserstoffsäure giebt. Diese Un-
suchungen nöthigen zu der Annahme, dass diess Salz aus

1 Aequival. Cyanwasserstoffsäure = 342,389
1 Aequival. Ammoniak = 214,478

sammengesetzt ist.

Seine Formel ist also:

$$C_2N_2H_2, N_2H_6.$$

XXII.

ntersuchungen über die Luft, welche in den Poren des Schnees enthalten ist.

Von

BOUSSINGAULT.

(*Compt. rend. T. XII. p. 317.*)

Als Saussure während seines Aufenthaltes auf dem Col
Géant die Luft untersuchte, welche sich in den Poren des
hnees befindet, so glaubte er zu bemerken, dass dieselbe auf-
llend weniger Sauerstoff als die atmosphärische Luft enthalte.
h will die eigenen Worte Saussure's anführen, aus dem Be-
hte, den er darüber erstattete.

„Wir beschlossen, zwar ein wenig spät, Luft zu sammeln, welche sich in den Zwischenräumen des Schnees befindet, und brachten sie dem Hrn. Sennebier, um sie zu untersuchen.

Eine Mischung von gleichen Theilen atmosphärischer Luft und Stickstoffoxydgas gab ihm zu Genua zweimal hintereinander 1,01 Maass Luft. Die Luft aus dem Schnee, auf dieselbe Art untersucht, gab ihm einmal 1,85 M. und das andere Mal 1,86 M. Dieser Versuch, welcher eine so grosse Unreinheit in dieser Luft anzuzeigen schien, würde viele Experimente erfordert haben, um die Gasart zu erkennen, welche in dieser Luft den Sauerstoff ersetzt."

Zur Zeit der vortrefflichen Arbeiten des Hrn. Saussure hatte die Eudiometrie wenig Fortschritte gemacht. Wie unvollkommen sie jedoch gewesen sein mag, so kann man doch schwerlich annehmen, dass Beobachter wie Saussure und Sennebier sich in der Grösse des Unterschiedes in Hinsicht zweier von ihnen auf dieselbe Art und unter denselben Umständen untersuchter Gase getäuscht haben sollten. Diese Betrachtung war es vorzüglich, welche mich, als ich die Gletscher Amerika's besuchte, die Versuche von Saussure zu wiederholen bewog.

Bei dem ersten Versuche, den der Obrist Hall und ich machten, den Chimborasso zu besteigen, fanden wir auf dem Abhange, der sich nach Chillapullu hinwendet, so lockere und tiefe Schneemassen, dass es uns, trotz aller unserer Bemühungen, unmöglich war, höher als 5115 Meter zu kommen. An dieser Stelle füllte ich eine Flasche mit Schnee und verschloss sie hermetisch. Als wir zu der Hütte gelangten, in welcher wir die Nacht zubringen mussten, war der Schnee vollkommen geschmolzen, so dass das entstandene Wasser an Raum ungefähr $\frac{7}{8}$ der Flasche einnahm. Nachdem ich die Luft in dem Gefässe vermittelst Phosphor analysirt hatte, fand ich, dass sie nur 16—17 p.C. Sauerstoff enthielt.

Das alte Experiment von Saussure, welches ich mit dem ewigen Schnee der Anden wiederholte und bestätigte, zog die Aufmerksamkeit der Physiker auf sich. Ein deutscher Naturforscher, Hr. Bischoff, fand in einer Reihe von Untersuchungen, die er in Bezug auf die Beschaffenheit der Erdoberfläche auf den Alpen anstellte, Gelegenheit, diese Experimente von

uem zu controliren. Hr. Bischoff zerrieb unter Wasser sammengesickerten Schnee. Die Luft, welche sich dabei entickelte, gab, im Eudiometer vermittelst Schwefelkalium anasirt, nur 10—11 p. C. Sauerstoff.

Wir hatten bisher nur Beobachtungen, welche in hohen gionen auf Gletschern angestellt wurden. Es war zu er Vervollständigung interessant, die Luft des Schnees untersuchen, der nicht zu hoch über dem Niveau des eeres gesammelt ist. Zu diesem Ende experimentirte ich t Schnee, der in Paris zu Ende des Dec. 1840 und Ang Jan. 1841 gefallen war. Am 20. Dec. that ich frisch fallenen Schnee in einen Cylinder, welchen ich über Quecker stellte. Der zusammengepresste Schnee nahm ein Volun von 287 C.C. ein.

Nach dem Schmelzen betrug das Volumen der entwickel- Luft 109 C.C. bei einer Temperatur von 4,5° und einem ucke von 0,743 M.

Diess sind 104,8 C.C. bei einer Temperatur von 0° und em Drucke von 0,76 M.

Das Volumen des Wassers betrug 200 C.C.

Die am 23. Dec. untersuchte Luft gab bei der ersten Anase mit Phosphor 18,6 p.C. Sauerstoff und bei einer zweiten ,8 p.C. Sauerstoff.

Den 6. Jan. füllte ich einen Cylinder von 127 C.C. mit sammengepresstem Schnee. Nach dem Schmelzen erhielt ich C.C. Luft bei einer Temperatur von 1° und einem Drucke n 0,735 M.

Diess sind 41,4 C.C. bei 0° Temp. und 0,76 M. Druck.

Das Volumen des Wassers betrug 80 C.C.

Die Luft, bald nach dem Schmelzen des Schnees untercht, enthielt 19 p.C. Sauerstoff.

Es enthält also die Luft, welche sich beim Schmelzen des hnees entwickelt, zu Paris wie auf den Alpen und Anden erkwürdig weniger Sauerstoff als die gewöhnliche atmosphäsche Luft. Kann man nun schon daraus schliessen, dass die uft, welche sich vor dem Schmelzen in den Poren des Schnees findet, auf diese Art zusammengesetzt ist? Durchaus nicht. nd bei dieser Gelegenheit will ich die Meinung wiederholen, elche ich in der Erzählung meiner Reise auf den Chimbo-

rasso äusserte, indem ich das Factum in Betracht ziehe, welches die Beobachtung Saussure's bestätigte:

„Das eudiometrische Resultat, welches ich erhielt, ist gewiss vor jedem Einwurf sicher; dennoch, glaube ich, bedarf es noch anderer Versuche, um deutlich zu beweisen, dass die Luft, welche ich untersuchte, genau dieselbe ist, welche sich vor dem Schmelzen in den Zwischenräumen des Schnees befand. Es steht fest, dass man, um sich diese Luft zu verschaffen, den Schnee schmelzen lassen muss; das Gas in der Flasche stand in Berührung mit dem wenig oder gar nicht von atmosphärischer Luft geschwängerten Wasser, welches durch das Schmelzen entsteht. Nun weiss man aber, dass der Sauerstoff sich unter gleichen Umständen leichter in Wasser auflöst als der Stickstoff, und dass die Luft, mit der das Wasser gesättigt ist, mehr Sauerstoff enthält als die atmosphärische Luft. Die Luft also, welche sich in der Flasche entwickelte, konnte weniger Sauerstoff enthalten, wiewohl in der That die Luft im Schnee vor dem Schmelzen ganz auf die gewöhnliche Art zusammengesetzt war *).“

Das ist die wirkliche Aufklärung über den geringern Sauerstoffgehalt in der Luft, die sich aus dem geschmolzenen Schnee entwickelt. Und diess werden auch die schon beschriebenen Experimente beweisen, nachdem ich sie durch folgende Beobachtungen werde vervollständigt haben.

Den 20. Dec. und 6 Jan. machte ich ausser den angeführten Versuchen noch andere ähnliche, doch in einem grössern Maassstabe, damit ich mir mehr Wasser verschaffte, um die Luft aus demselben herauszuziehen und zu analysiren. Ich begnüge mich, einen derselben anzuführen.

Aus 350 C.C. geschmolzenem Schnee erhielt ich durch fortwährendes Kochen 12 C.C. Luft bei einer Temperatur von 3,2° und einem Drucke von 0,751 M.

Diess sind 11,62 C.C. bei 0° und 0,76 M. Druck.

Diese Luft, vermittelst Phosphor analysirt, gab 32 p.C. Sauerstoff, ein Resultat, welches ganz mit denen übereinstimmt, die sich den Herren von Humboldt und Gay-Lussac her-

*) Denkschrift über die Eudiometrie. *Journ. de Phys.* 1805.

sstellten. Diese fanden in der That den Sauerstoffgehalt in r Luft des Wassers nach folgenden Proportionen:

im destillirten Wasser	32,9	p.C. Sauerstoff,
— Seinewasser	31,9 —	—
— Regenwasser	31,0 —	—

Kehren wir nun zu den vorhergehenden Versuchen zurück id bringen die in dem gewonnenen Wasser enthaltene Luft in echnung, so finden wir, wiewohl die aus dem Schnee entickelte Luft nur 18,7 und 19 p. C. Sauerstoff enthielt, dass e Gesammtmasse dieser Luft, d. h. die gemessene und die im asser aufgelöste (deren Volumen man bisher gar nicht in Becht gezogen hatte), nahe an 20 p. C. Sauerstoff enthält, eine hl, welche dem gewöhnlichen Sauerstoffgehalte der atmoärischen Luft sehr nahe kommt.

Man kann sich übrigens noch auf eine directere Art von der rklichen Zusammensetzung der im Schnee enthaltenen Luft überugen. Man fülle nämlich eine Retorte mit Schnee und leite Operation ganz so, wie man gewöhnlich die Luft aus einer issigkeit treibt. Als Beleg diene folgender Versuch, den ich 6. Jan. auf diese Art anstellte:

850 C. C. Schnee gaben 115 C. C. Luft bei 3,3° Temperatur d 0,746 M. Druck.

Vermittelst Phosphor analysirt, gab diese Luft

das erste Mal	20,3	p.C. Sauerstoff,
das zweite Mal	21,0 —	—

Dieser Sauerstoffgehalt stimmt fast mit dem überein, den h denselben Tag und auf dieselbe Weise aus der atmosphächen Luft gewann.

Es war nach meiner Meinung sehr wichtig, die wirkliche sammensetzung der im Schnee enthaltenen Luft zu bestimm. Denn ein Factum, welches den geringern Sauerstoffgelt derselben bewiesen hätte, würde, wie ich nachher zeigen rde, die Hypothese von Dalton ganz bewährt haben, welr annimmt, dass der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre sich in r Höhe verringere. Betrachtet man den Schnee als aus klein Eiskrystallen zusammengesetzt, welche sich in hohen Regionen bilden, so müsste man aus der grossen Quantität Luft, elche er enthält, schliessen, dass, wenn das in der Atmoäre aufgelöste Wasser sich zu Schnee verdichtet, dasselbe

die grosse Luftquantität beibehält, welche es beim Gefrieren auf der Erdoberfläche entwickelt; „wenn es nicht erlaubt wäre, zu muthmaassen,“ sagen v. Humboldt und Gay-Lussac, „dass der Schnee eine Quantität Luft, in seinen kleinen Krystallen eingeschlossen, zurückbehält.“

Die Luft haftet in dem Schnee auf eine sehr merkwürdige Weise, welches zeigt, dass sie ihn bis in seine kleinsten Krystalle durchdringt. Man erhält nur wenig Gas, wenn man den Schnee unter eine Glocke bringt, die mit Wasser von 1 oder 2° Temperatur gefüllt ist. Nur dann, wenn der Schnee schmilzt, entwickelt sich die Luft in einem reichern Maasse. Dieser Umstand nun, dass die Luft in die kleinsten Zwischenräume der Schneekrystalle eindringt, hebt den Zweifel fast ganz auf: die Luft, welche man aus dem Schnee gewinne, komme zum grössern Theile gar nicht aus den Gegenden der Atmosphäre, wo sich der Schnee selbst bildet. Nach den Analysen, die ich angeführt habe, ist man durchaus nicht berechtigt, zu glauben, dass diese Luft auf eine Art zusammengesetzt ist, welche von der in den unteren Regionen abweicht. Wenigstens kann die geringe Abweichung, wie sie sich als Resultat aus den Experimenten dargestellt hat, aus Fehlern im Experimentiren selbst hervorgegangen sein. Richten wir übrigens unsere Aufmerksamkeit auf die Region, aus der die in dem Schnee enthaltene Luft herrührt, so sehen wir, dass dieser Gegenstand genug Interesse darbietet, um einst auf ihre Analyse zurückzukommen, wenn die Methode in der chemischen Meteorologie genügend verbessert sein wird. Doch was unsere Zeit anbetrifft und den jetzigen Zustand der Eudiometrie, so muss man wohl gestehen, dass die Dalton'sche Hypothese durch die gewonnenen Resultate nicht unterstützt werde. Auch fand Hr. Gay-Lussac durchaus nicht, dass der Sauerstoffgehalt der Luft in einer Höhe von 6636 Meter von dem der Luft zu Paris abweiche, mit welcher er eine vergleichende Analyse anstellte. Aus den Untersuchungen, welche dieser berühmte Physiker zusammen mit Hrn. v. Humboldt ausführte, ging hervor, dass der Sauerstoffgehalt der Luft zu Paris 0,21 betrage, und diese Zahl differirt wenig von den Resultaten des Hrn. Brunner, welcher die Luft auf dem Faulhorn in einer Höhe von 2600 Meter analysirte, und zwar auf eine Art, die viele Vorzüge vor den

früheren Methoden hat. Hr. Brunner fand in dieser Gegend den Sauerstoffgehalt der Luft = 20,915.

Um, so weit es in meinen Kräften steht, die erhaltenen Resultate über die Zusammensetzung der Atmosphäre in verschiedenen Höhen zu vervollständigen, will ich noch anführen, was sich während meines Aufenthaltes auf den Anden aus meinen Analysen ergab:

Zu Santa Fé de Bogota, in einer Höhe von 2643 Meter, fand ich im April 1825 nach dem voltaischen Eudiometer den Sauerstoffgehalt der Luft = 20,65.

Zu Ibagué am Fusse der Kette von Quindiu, in einer Höhe von 1323 Meter, erhielt ich im Dec. 1826: 20,7.

Zu Mariquita, welches im Thale des Rio Grande de la Magdalena liegt, fand ich im Nov. 1826 nach einer Reihe von Analysen durch Platinschwamm 20,77.

Hr. Dumas erwähnt in Bezug auf den eben gemachten Bericht des Hrn. Boussingault, dass die Academie seit langer Zeit an einer genauen Bestimmung der wirklichen Zusammensetzung der Luft viel Interesse genommen hat. Nach dem Vorschlage des Hrn. Laplace dürfte dieser Punct der Gegenstand einer sorgfältigen Untersuchung sein. Man wird die Nothwendigkeit davon leicht einsehen, wenn man bedenkt, dass die Chemiker durch die bis jetzt bekannten Methoden den Sauerstoffgehalt der Luft ungefähr mit einer Genauigkeit von $1/40$ bestimmt haben. Nun bedürfte es aber eines ausserordentlichen Phänomens auf der Erdoberfläche, um die Zusammensetzung der Luft in diesem Maasse zu verändern.

Hr. Dumas zeigt an, dass er sich zusammen mit Hrn. Boussingault mit einer neuen Analyse der Luft beschäftige, wonach sie durch den Vergleich des Volumens mit dem Gewichte den wirklichen Werth des Sauerstoffgehaltes bis auf 0,001 berechnen könnten.

XXIII.

Quantität der für das Athmen eines Pferdes nothwendigen Luft.

(Bericht, gelesen in der geheimen Comité der Sitzung der Par. Acad. vom 3. Juli (1840).)

(Compt. rend. No. 6. p. 223.)

Der Kriegsminister hat sich bei der Academie Raths erholt in Betreff der Frage, welches die für ein Pferd während 24 Stunden nothwendige Quantität Luft sei, wenn man sowohl die mit in Auschlag bringt, die in gleicher Zeit durch den Mist und die Streu verdorben, als auch die Erneuerung, welche durch Luftventilation in dem Stalle, worin das Pferd eingeschlossen ist, hervorgebracht wird; damit man aus dieser Kenntniss die Räumlichkeit ableiten könne, die man einem Stalle für eine bestimmte Anzahl von Pferden geben muss, die mit einer Streu 24 Stunden darin verweilen sollen, ohne durch Luftmangel oder sogenannte Miasmen Schaden zu leiden. Unglücklicher Weise hat sich die Commission nicht den zahlreichen directen Versuchen hingeben können, die jedoch unumgänglich nothwendig sind, um diese Frage in ihrer ganzen Ausdehnung entschieden zu beantworten; sie musste also auf alle die Nachweisungen und Beobachtungen zurückkommen, die ihr einige Genauigkeit zu haben schienen.

Die Quantität Luft, welche man gemeinhin als nothwendig für ein Pferd alle 24 Stunden ansieht, ist noch nie direct bestimmt worden, aber wohl nach dem Verhältnisse, das man zwischen der Capacität der Brust des Pferdes und der des Menschen aufgestellt hat. Man hat das Verhältniss von 2,5:1 und 3:1 gefunden.

Mit einbegriffen nahm man an, dass in einer gegebenen Zeit die Zahl der Ein- und Ausathmungen des Pferdes dieselbe sei wie bei dem Menschen, und endlich hat man auch, allgemein genug, angenommen, dass die ausgeathmete Luft ungefähr 0,06 Vol. Kohlensäure enthält.

Auf diese Weise ist Vogelt zu der Annahme gekommen, dass in je 24 Stunden ein Pferd 50 Cubikmet. Luft gebrauchen würde, da ein Mensch 16—20 Cubikmet. gebraucht, und in Uebereinstimmung mit diesem Resultat hat eine von dem vor-

etzten Kriegsminister ernannte Commission den Raum von 50 Cubikmet. auf das Pferd in einem Stalle angenommen, den sie als Modell vorgeschlagen hat.

Nimmt man aber, wie man es gewöhnlich thut, an, dass die ausgeathmete Luft 0,06 ihres Volumens an Kohlensäure enthält, so darf man sich doch kaum weigern, mit Berzelius anzuerkennen, dass man die von einem Menschen innerhalb 24 Stunden producirte Kohlensäure überschätzt hat. Dieses geht aus der Vergleichung des Gewichtes des ausgeathmeten Kohlenstoffes mit dem Gewichte des in derselben Zeit in den Nahrungsmitteln aufgenommenen Kohlenstoffes hervor. Wie es auch sei, so findet man, in Uebereinstimmung mit dem früher angegebenen, dass, wenn ein Pferd die Luft, welche ihm in 24 Stunden nothwendig ist, nur einmal athmet, es 41,997 Cubikmet. bedarf. Diese Menge, die ein Maximum angiebt, ist noch unter der Quantität von 50 Cubikmet., die von der durch den Kriegsminister ernannten Commission festgesetzt wurde.

Wenn wir jetzt nach den Angaben des Hrn. Dumas den rechnen, d. h. indem wir annehmen, 1) dass der Mensch 332 Liter Luft alle 24 Stunden gebraucht, 2) dass 267 Liter Kohlensäure hervorgebracht werden, 3) dass die ausgeathmete Luft auf 100 Vol. nur 3,5 Vol. Kohlensäure enthält, so finden wir, bei der Voraussetzung, die Brust des Pferdes verhalte sich zu der des Menschen wie 3 : 1, dass ein Pferd nur 22,896 Cubikmeter Luft bedarf.

Aber die Annahme, die wir über eine hermetisch verschlossene Räumlichkeit, die nach den Angaben von Menzies 41,997 Cubikmet. und nach den Angaben von Dumas 22,896 Cubikmet. einschliessen müsste, gemacht haben, findet auf einen Stall keine Anwendung, wenn auch seine Thür und seine Fenster geschlossen sind, denn es giebt immer, auch in diesem Stalle, Zwischenräume in den Thüren und Fenstern, durch welche die Luft von aussen in den Stall dringen kann, während die innere Luft daraus entweicht; es kann folglich eine wahrhafte Ventilation stattfinden, und wir fügen hinzu, dass diese Ventilation in einem Stalle, worin Pferde sind, immer hervorzutreten strebt, aus dem Grunde, weil die Luft, die sie ausathmen, wie auch die, welche sie äusserlich berührt, gewöhnlich viel wärmer ist, als die umgebende Atmosphäre, sich also

erhebt und durch die Zwischenräume des obern Theiles des Stalles entweicht, während die äussere Luft durch die unteren Zwischenräume hindurchdringt. Es wird also klar, dass 50 Cubikmet. Luft, wie sie von der durch den Kriegsminister ernannten Commission veranschlagt sind, 41,997 Cubikmet. aus den Angaben von Menzies berechnet, 22,896 Cubikmet. nach Dumas's Angaben berechnet, lauter Maxima sind, welche um die ganze Quantität Luft zu hoch gestellt sind, die innerhalb 24 Stunden durch Ventilation ersetzt werden kann.

Die Erfahrung giebt ein diesem Schlusse entsprechendes Resultat. Wirklich hat Hr. Boussingault, eins der Mitglieder der Commission der Academie, da er nach dem von derselben ausgesprochenen Wunsche die Luft eines Stalles von 480 Cubikmet. Gehalt, worin 16 Pferde 12 Stunden lang eingeschlossen waren, untersuchen wollte, gefunden, dass sie nur 0,00230 ihres Gasvolumens an Kohlensäure enthielt, eine Quantität, welche nur 7mal grösser war als die, welche eine zu gleicher Zeit auf freiem Felde eingesammelte Luft enthielt. Dem zufolge war die Luft des Stalles weit entfernt, verdorben zu sein, denn sie bestand in 100 Vol. aus:

Stickstoff	79,00
Sauerstoff	20,77
Kohlensäure	0,23
	100,00.

Endlich hat noch Hr. Boussingault wahrgenommen, dass die Streu eines Pferdes, vermischt mit seinen festen und flüssigen Excrementen und bei einer Temperatur von 11° in einem kleinen, wohl verschlossenen Stalle, dessen Thüren und Fenster sorgfältig mit Lehm verschmiert waren, sich selbst überlassen, nach Verlauf von 24 Stunden der umgebenden Atmosphäre nur 2 Liter Kohlensäure mitgetheilt hatte. Wenn diese Quantität nicht alle Kohlensäure angiebt, welche in 24 Stunden entwickelt worden ist, da gewiss ein Theil derselben durch Ventilation entwichen ist, so ist es klar, dass, da diese doch auf ihr Minimum gebracht war, man daraus schliessen kann, dass die Streu keinen merklichen Einfluss auf Verderbniss der Luft im Stalle gehabt hatte.

Wir denken, nach allem Vorhergehenden, dass in einem Stalle, wo ja nach den Thüren und Fenstern und in weit hö-

rem Grade nach einer fest eingerichteten Ventilation die Luft ch erneuert, ein Pferd dem Mangel von atmosphärischem Sauer- ff nie ausgesetzt sein wird, wenn es 25 oder 30 Cubikmet. aft vorfindet.

XXIV.

Ueber die Verbindung von Cyanquecksilber mit Chlorkalium.

Von

LONGCHAMP.

(*Compt. rend. T. XI. p. 360.*)

Das Cyanchlorür von Quecksilber und Kalium ist weiss, ehr leicht, seidenartige Nadeln bildend; es ist zusammengesetzt s zwei Atomen Cyanquecksilber und einem Atom Chlor- alium.

Die Hitze des Wasserbades entwickelt daraus 4 Procent uchtigkeit, Longchamp ist indessen nicht der Meinung, dass ss chemisch gebundenes Wasser sei. Er giebt bei dieser legenheit neue Blicke in die Natur der Kraft, welche die ystallisation der Salze bestimmt. Indem er als Beispiel das hwefelsaure Natron nimmt, so zeigt er, dass die Axe dieses lzes durch ein leeres sechsseitiges Prisma gebildet wird, raus er schliesst, dass die Krystallisation durch eine Abstos- ng der Salzmolecüle und nicht durch eine Anziehung be- rkt wird. Rund um den sechsseitigen leeren Raum der Axe s Krystalls von schwefelsaurem Natron bildet sich ein sechs- tiger Mantel von dem Salze. Wirkt nun die Abstossung der olecüle dieses Mantels auf die umgebenden Salzmolecüle ein, bildet sich eine neue Leere und um diese ein neuer Man- von Salzmolecülen, und so bildet sich der Krystall successiv s einer Leere und einer Wand des Salzes.

Wenn es sich aber so verhält, so müssen die Salze beim ystallisiren das Volumen der Masse, inmitten welcher sie sich finden, vermehren, wie das Wasser beim Krystallisiren an olumen zunimmt, und das zeigt auch in der That die Erfah- ng. Füllt man mit einer siedenden Salzlösung eine kleine vor r Lampe geblasene Retorte, so zerspringt, wenn die Krystal-

lisation beginnt, die Kugel der Retorte, als wäre es Wasser, das in den Zustand des Eises überginge.

Herr Longchamp behauptet, dass keine Verbindung möglich sei, als nur zwischen Körpern von analoger Natur. Vergleicht er demnach das Cyan mit dem Chlor, zwei Körper, deren Analogie seit lange bekannt ist, so meint er, dass man, anstatt, wie geschehen ist, zu schliessen, dass sich das Cyan öfters als einfacher Körper verhält, man aus der Analogie entnehmen müsse, dass das Chlor ein zusammengesetzter Körper sei. Er erinnert daran, dass er diese Bemerkung schon früher bei Gelegenheit der Oxydationsstufen des Chlors gemacht habe.

XXV.

Chemische Notizen.

Von

Dr. EDUARD BIEWEND zu Clausthal am Harz.

1) Schweissbarkeit des Palladiums.

Aus roher Platinlösung abgeschiedenes Cyanpalladium wurde nach der im *Lehrbuche der Chemie* von Berzelius angegebenen Methode behandelt und zuletzt durch Erhitzen des erhaltenen Chlorkaliumpalladiums mit Salmiak im Porcellantiegel u. s. w. reines metallisches Palladium erhalten. Das so dargestellte Palladium erscheint in sehr fein vertheiltem Zustande als lockere schwammartige Stückchen, kleine Schuppen und Blättchen. Das am feinsten zertheilte Palladium hat bei durchfallendem Lichte eine kirschrothe Farbe, welche man besonders gut bemerkt, wenn es mit Wasser aufgeschlämmt ist.

Um nun einen Versuch, das Palladium durch Schweissen in ein zusammenhängendes Stück zu bringen, anzustellen, verfuhr ich ganz, wie man es beim Platin nach dem Verfahren von Wollaston thut, und es wurde der Apparat nur, der geringen Menge Palladiums wegen, modificirt. Das Palladiumpulver, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, ist in einer starken, unten abgeschliffenen Glasröhre mittelst eines passenden Stempels in kleine runde Scheiben verwandelt.

Diese porösen Palladiumscheiben, getrocknet und vor dem Löthrohre auf einer kleinen Kapelle von Knochenasche oder auf

Platindraht stark ausgeglüht, dann schnell auf einen kleinen, nahe stehenden Amboss gebracht und durch einen raschen Schlag mit einem Hammer verdichtet, gaben bei öfterer Wiederholung des Glühens und darauf folgenden Hämmerns vollkommen zusammenhängende dünne Bleche, wodurch die Schweissbarkeit des Palladiums erwiesen ist.

Farbe und Glanz des auf diese Weise erhaltenen polirten Palladiumbleches ist wie beim reinen Platin; aber in Bezug auf Dehnbarkeit steht das Platin dem Palladium bedeutend voran, indem sich letzteres nur bei oft wiederholtem Ausglühen dünn hämmern lässt, ohne Kantenrisse zu bekommen, und auch bis zum rechten Winkel gehendes Hin- und Herbiegen nicht gut verträgt, ohne zu zerbrechen.

Andere von den, wie oben erzählt, dargestellten porösen Palladiumscheiben wurden, um zunächst ein starkes Zusammensintern zu bewirken, auf einer Unterlage von reinem weissen Quarzsand in wohl verkitteten hessischen Tiegeln in einem Eisenprobirofen einer für Eisenproben hinlänglichen Temperatur ausgesetzt. Nach dem Erkalten der Tiegel fanden sich die Kanten der Palladiumscheiben ganz abgerundet und die linsenförmige Gestalt wie die geflossene Oberfläche derselben zeigte deutlich, dass das Palladium bei der angewandten Temperatur in fast vollständigen Fluss gekommen war. Bei dem Aushämmern dieser zusammengeschmolzenen Exemplare war dieselbe Vorsicht nöthig wie bei den blos geschweissten Stücken, und die Producte waren auch in Bezug auf Biegsamkeit, Farbe und Glanz ganz gleich.

2) *Chlorhydrat-Krystalle.*

Das auf die von mir in diesem Journale, 1838, Bd. XV. S. 440 beschriebene Art dargestellte und in Glasröhren eingeschmolzene Chlor mit Wasser kann, bei einer und derselben Temperatur, zerlegt in Chlor und Wasser und auch als Chlorhydrat erscheinen. Ist es einmal Chlorhydrat, so bleibt es noch Chlorhydrat bei Temperaturen über + 16° R. und umgekehrt. Das in Chlor und Wasser zerlegte Hydrat verwandelt sich in solches oft erst bei nahe an 0° grenzenden Temperaturen.

Bei schnellem Anschiessen des Chlorhydrats zeigen sich immer, wie früher erwähnt, salmiakähnliche unbestimmbare For-

men, welche sich jedoch bei längerem Stehen unter der Flüssigkeit in mehr oder weniger grosse gelbliche krystallinische Körner verwandeln, an denen jedoch keine deutliche Krystallfläche wahrzunehmen ist. Nur unter besonders günstigen Umständen hatten sich in einer solchen Röhre mit Chlorhydrat grosse scharfkantige Krystalle gebildet; die Lufttemperatur war etwa 16° C. und war an den vorhergehenden Tagen etwas höher gewesen.

Die Chlorhydratkrystalle hatten glatte Flächen und scharfe Kanten und der grösste derselben war etwa $2\frac{1}{3}$ Lin. lang, fast eben so breit und ungefähr $1\frac{5}{8}$ Lin. dick. Leider war es unmöglich, die Krystallform mit Sicherheit zu bestimmen, weil die Krystalle zu einer Gruppe zusammengewachsen und überdiess einzelne Flächen wegen der Enge der Röhre nicht vollständig ausgebildet waren; weil ferner schon während des Betrachtens durch die geringe Erwärmung die Krystalle anfingen zu schmelzen, während in einem kältern Zimmer die Röhre wieder mit Chlorhydrat beschlug und undurchsichtig wurde. Es schien indessen, als wäre die Krystallform des Chlorhydrats tesseral.

Vor Kurzem habe ich eine grössere Quantität Chlorhydrat dargestellt und in einem weitern Gefässe eingeschlossen, und ich hoffe so mit der Zeit die Krystallform des Chlorhydrats genau bestimmen zu können.

Schliesslich bemerke ich noch, dass in der, meiner oben erwähnten frühern Abhandlung beigefügten Zeichnung einer Glasröhre mit Chlor unter Wasser (meiner Angabe entgegen) das Chlor mit concaver Oberfläche an die obere Flüssigkeit grenzend, dargestellt ist; die Oberfläche des Chlors muss convex sein, wie es auch stets bei zwei übereinander stehenden Flüssigkeiten der Fall ist.

3) *Ueber geschmolzenes Bleioxyd.*

Schon seit mehr als 60 Jahren bis auf die neueste Zeit hat der damals aufgestellte Satz: dass Bleiglätte „halbgeschmolzenes Bleioxyd“ sei, in mehreren Lehrbüchern fortgeerbt. Das vollkommen geschmolzene Bleioxyd soll dagegen eine glasige Masse bilden.

Da mir nicht bekannt ist, dass irgend ein Versuch zur



öffentlichen Kenntniss gekommen ist, welcher obige Behauptungen entkräftet, so erlaube ich mir, meine Ansicht darüber hier mitzutheilen.

Die Bleiglätte ist *vollkommen geschmolzenes* Bleioxyd (mit einem geringen Mennigegehalt und anderen unbedeutenden Beimengungen) und das sogenannte vollkommen geschmolzene Bleioxyd ist kein Bleioxyd mehr für sich, sondern ein Bleioxydsilicat, und bildet als solches eine mehr oder weniger durchsichtige Masse, das Bleiglas.

Man kann sich von der Wahrheit des eben Gesagten leicht überzeugen, wenn man einen Platindraht und reines salpetersaures Bleioxyd anwendet und durch Erhitzen aus dem letztern Bleioxyd erzeugt. Man mag dieses am Platindrahte in noch so hoher Temperatur dünnflüssig machen, stets bildet es beim Erkalten eine undurchsichtige polyëdrische blätterige, der Glätte ganz ähnliche Masse. Das sogenannte Bleiglas dagegen erhält man durch Hinzufügen von ganz wenig Kieselsäure oder kieselsäurehaltigen Stoffen zum reinen Bleioxyd; eben so auch, wenn man Bleioxyd einige Zeit, besonders in hoher Temperatur, in gewöhnlichen Thontiegeln schmilzt.

4) *Verhalten der Titansäure gegen einige Reagentien bei verschiedener Verdünnung.*

Das Titansäurehydrat wurde in wenig Chlorwasserstoff gelöst und dann, mit einer bestimmten Menge Wasser verdünnt, gegen folgende Reagentien geprüft:

a) Ammoniak bewirkt bei 23600facher Verdünnung des Titansäurehydrats nach $1/2$ Minute noch deutlichen flockigen Niederschlag;

bei 59000facher Verdünnung nach 4 Minuten und selbst bei 118000facher Verdünnung noch nach 12 Stunden einen deutlichen Niederschlag.

b) Eisenkaliumcyanür fällt bei 236facher Verdünnung des Titansäurehydrats nach wenigen Augenblicken stark, bei 472facher Verdünnung erst nach 2 Minuten, und bei 4720facher Verdünnung war selbst nach 12 Stunden nur geringe Trübung ohne Niederschlag entstanden.

c) Eisenkaliumcyanid fällt schon bei 236facher Verdünnung des Titansäurehydrats nicht gleich, und bei 472- bis 944facher



Verdünnung entsteht erst nach 2—3 Stunden eine geringe grünblaue Fällung (zum Theil durch Zersetzung des Reagens).

5) Ueber Braunkohlenasche und alkalische Reaction des Gipses.

Die Asche der eigentlichen Braunkohlen zeigt wohl nie einen Alkaligehalt. Dessenungeachtet kann diese Asche deutlich alkalisch auf geröthete Pflanzenfarben reagiren und so leicht, wenn weiter keine directen Versuche vorgenommen werden, zu irrigen Annahmen Anlass geben.

Bei Untersuchung einer Braunkohlenasche, die kein Kali enthielt, fand ich, dass die alkalische Reaction derselben von Gips herrührte, den jene Asche in bedeutender Quantität enthielt.

Man kann sich leicht von der alkalischen Reaction des gebrannten Gipses überzeugen, wenn man ein Stückchen blätterigen Gips (sogenanntes Marienglas) einige Augenblicke in eine Weingeistflamme hält, wo es weiss wird und sich aufblättert, indem es Wasser verliegt, und das Stückchen nach dem Erkalten auf ein geröthetes Lakmuspapier legt und beides mit ein paar Tropfen Wasser benetzt. Bald wird das Papier stark gebläut werden, von der Stelle aus, wo der Gips liegt.

6) Legirung von Eisen mit Blei.

Diese Legirung war durch gleichzeitige Reduction beider Metalle aus einer blei- und eisenreichen Schlacke im Kohlentiegel gebildet, wobei der bei weitem grösste Theil des Bleies verflüchtigt war.

Die Verbindung wurde vom Magnet gezogen, war wohl geflossen, hart, spröde, liess sich nur sehr wenig breit schlagen, ohne zu zerspringen, der Bruch war kleinkörnig-blätterig, glänzend, stahlgrau bis zinnweiss. Diese Legirung bestand aus:

96,76	Eisen
3,24	Blei
100,00.	

7) Ueber Vergoldung des Kupfers auf hydro-elektrischem Wege.

Dr. R. Böttger bemerkt in seiner Abhandlung: „*Ueber die Construction eines höchst einfachen, sowohl zur Vergoldung des Silbers etc. — sich eignenden Apparates*" in Dingler's *Journ. Bd. LXXVIII. S. 51—61*, dass Kupfer auf hydro-elektrischem

Wege sich nicht vergolden lasse. Mir ist die Vergoldung des ebenen polirten Kupfers auf jenem Wege recht gut gelungen.

Das vergoldete Kupfer hat indessen eine stark rothe Farbe und ist anfangs nicht von eben so und erst frisch polirtem Kupfer im unvergoldeten Zustande zu unterscheiden. Erst nach längerem Liegen an der Luft zeigt letzteres eine deutliche Verschiedenheit. Schneller kann die stattgefundene Vergoldung durch Auflösen in Salpetersäure nachgewiesen werden, wobei das Gold bekanntlich zurückbleibt.

XXVI.
Wirkung des Jods auf chlorsaures Kali.

Von

MILLON.

(Compt. rend. T. XII. p. 258.)

Gay-Lussac hat in der berühmten Denkschrift, die er über das Jod und dessen Verbindungen veröffentlicht hat, angegeben, dass das Chlor die jodsauren Salze nicht zersetze. Dieser Umstand könnte unerwartet scheinen in einem Augenblicke, wo man die Analogien, welche Jod und Chlor verbinden, entdeckte und wo man das Chlor sich dem Jod nach Verhältniss der Aequivalente in der ganzen Reihe ihrer Verbindungen substituiren sah.

Bei einigem Nachdenken über die vergleichende Verwandtschaft dieser beiden Körper und die verwickelte Weise, in der sie sich bei Körpern von der Natur der chlor- und jodsauren Salze zeigt, fasste ich die Hoffnung, eine Umsetzung der Elemente zu erlangen, die der gewöhnlich zwischen Jod und Chlor beobachteten entgegengesetzt sei. Ich liess Jod auf chlorsaures Kali einwirken, und die Thatsachen entsprachen meiner Meinung auf eine entscheidende und, wie ich glaube, ziemlich merkwürdige Weise.

In der Kälte zeigt sich keine irgend merkliche Einwirkung zwischen chlorsaurem Kali und Jod; giesst man aber auf eine bestimmte Quantität chlorsaures Kali 3- oder 4 mal sein Gewicht destillirtes Wasser und steigert die Temperatur bis zum Siede-

punct, so verschwindet das Jod, das man zu dieser Auflösung setzt, in beträchtlicher Quantität, obwohl die Flüssigkeit ungefärbt bleibt. Sie bleibt ferner noch farblos, wenn man nicht mehr als 1 Aeq. Jod im Verhältniss zu dem angewandten chlorsauren Kali hinzusetzt. Ist man bis zu diesem Puncte gekommen, so färbt sich die Flüssigkeit merklich gelb und dann braun und man erhält als Endresultat neutrales jodsaures Kali und eine mehr oder weniger jodhaltige Chlorjodverbindung.

Dampft man bis zur Trockne ab, so entweicht das Chlorjod und das jodsaure Kali bleibt rein zurück.

Hemmt man die Einwirkung des Jods auf das Chlorat, bevor man das Verhältniss von 1 Aeq. Jod erreicht hat, so findet man, dass die Flüssigkeit schon jodsaures Salz fertig gebildet enthält und Chlorjod, welches ohne Zweifel der Jodsäure entspricht, denn wenn man stark genug erhitzt, so entwickelt sich Chlor, und Jodchlorür JCl_3 bleibt zurück, welches mit kohlensaurem Kali einen Jodniederschlag giebt.

Die Bildung von Jodchlorür erklärt die Einwirkung. Das Jod entzieht das Chlor dem chlorsauren Kali, während die viel grössere Verwandtschaft des Jods zum Sauerstoff und die grössere Cohäsion des jodsauren Salzes das Jod an die Stelle des Chlors in das Chlorat eintreten lassen. Die Reaction kann man so darstellen:

$$5(ClO_5, KO) + 6J = 5(JO_5, KO) + JCl_5.$$

Diese Erklärung scheint mir übrigens noch bestätigt durch die interessante Modification, welche einige Tropfen Säure, die man zu dem Gemenge von chlorsaurem Kali und Jod hinzusetzt, der Reaction ertheilen.

Mein erster Gedanke war, die Oxydation des Jods durch Anwesenheit der Salpetersäure zu erleichtern, aber ich bemerkte sehr bald, dass einige Tropfen Säure, zu einer beträchtlichen Quantität Jod und chlorsaurem Kali hinzugesetzt, hinreichten, um eine ganz andere lebhafte Reaction als die, welche zwischen Jod und Chlorat allein vorgeht, zu bewirken. In der That genügt es bei dieser kleinen Zuthat von Säure, dass man die Einwirkung bei einer wenig erhöhten Temperatur beginnen lässt, damit sie in der Folge von selbst fortfahre. Sie geht so bis dahin, dass die Flüssigkeit eine etwas dunkle Farbe annimmt; zu gleicher Zeit zeigt sich eine reichliche



Chlorentwickelung, und dampft man nachher bis zur Trockne ab, so erhält man sehr reines jodsaures Kali.

Es ist einleuchtend, dass bei dieser letzten Reaction die Oxydation des Jods sowohl durch die Chlorsäure, als durch die freie Salpetersäure bewirkt wird. Es bildet sich Jodsäure, welche ihre Wirkung auf eine neue Quantität des Chlorats fortpflanzt, auf's Neue Chlorsäure verdrängt und so die Oxydation des Jods und das Verdrängen der Chlorsäure bis zur vollständigen Zersetzung des Salzes fortsetzt. Was diese sonderbare Art der Einwirkung verursacht, ist, dass das Jodchlorür, welches ein wesentliches Product der Reaction des Jods auf chlorsaures Kali ist, nur als zufälliges Product bei der Reaction auftritt, die unter dem Einflusse der Salpetersäure vor sich geht. Man kann die Bildung desselben fast ganz vermeiden, wenn man das Jod nach und nach zusetzt; es bildet sich kaum Jodchlorür, so stürmisch ist die Chlorentwickelung. Man muss auch, um diese Bildung von Jodchlorür zu vermeiden, die Flüssigkeit im Sieden erhalten.

Um die Richtigkeit meiner Ansicht über diese Reactionen zu bestätigen, wog ich 10 Gr. gut getrockneten chlorsauren Kali's, welche ich unter dem Einflusse einiger Tropfen Salpetersäure mit einer genügenden Menge Jod behandelte. Ich dampfte bis zur Trockne ab. Das getrocknete, vollkommen weisse Product gab 17,3 Gr. jodsaures Kali; die Theorie liefert 17,4.

Um mich der Reinheit des so erhaltenen Jodats zu versichern, zersetzte ich 1,805 Gr. davon durch Hitze; ich erhielt 1,398 Gr. Jodkalium. Die Theorie giebt 1,399. Schwefelsäure und Jodsäure eignen sich eben so gut wie Salpetersäure, um die Reaction zu beginnen. Diess Verfahren ist gewiss das einfachste und leichteste, um jodsaures Kali zu bereiten, welches es vollkommen rein liefert. Man begreift, dass man so auch zur Bereitung des Jodkaliums kommen könnte; aber damit diese Anwendung ökonomisch sei, müsste der Preis des chlorsauren Kali's, der tagtäglich abnimmt, noch bedeutend fallen.

Was die Reaction betrifft, die man mit Hülfe einiger Spuren von Säure hervorruft, so erinnert sie bei der Mineralchemie an diese sonderbaren Erscheinungen einer Umwandlung durch blossen Contact, die man häufig in der organischen Chemie an-

trifft. Aber, was nicht immer in der organischen Chemie stattfindet, das Mittel, wodurch die Umwandlung vor sich geht, begreift man hier mit Leichtigkeit.

Literatur.

Andr. Cozzi, Trattato elementare di chimica medico-farmaceutica per servire di farmacopoea, con brevi cenni di tossicologia e di reagenti, ed alcuni saggi di analisi chemica. T. I. Firenze.

Ducoin-Girardin, Entretiens sur la chimie et ses applications les plus curieuses suivis de notions de manipulation et d'analyse chimique. Tours. 26 Bg.

Sadebeck, Anfangsgründe der Chemie. Breslau. ⅔ Thlr.

Handbuch der Pharmacie, von Ph. L. Geiger. 1. Bd. 5. Aufl., neu bearb. von Dr. Justus Liebig, Prof. a. d. Univ. zu Giessen. 6. Liefr. Heidelberg 1841. Acad. Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter. Wien, bei C. Gerold.

Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften, v. Jacob Berzelius. Im Deutschen herausgeg. v. F. Wöhler. 20. Jahrg. II. Heft. Unorganische Chemie, Mineralogie. (Das erste Heft, welches den physikalischen Jahresbericht enthält, wird in Kurzem erscheinen. Eben so das dritte Heft, die organische Chemie.)

Ueber den Einfluss der Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie, auf die Technik. Eine Vorlesung, gehalten in der öffentlichen Sitzung der königl. bayerischen Akademie der Wissenschaften am 28. März 1841 von Franz von Kobell. Landshut 1841, v. Vogel'sche Verlagsbuchhandlung. 8. 38 S.

XXVII.

Chemische Untersuchung des Mineralwassers zu Kreuznach.

Von

C. LOEWIG.

Die Analyse des Kreuznacher sogenannten Elisensbrunnen, welche ich hiermit publicire, ist schon im Jahre 1835 von mir ausgeführt worden. Sie war genau, wie sie hier folgt, geschrieben und für den Druck bestimmt, als ich durch Herrn Dr. Engelmann in Kreuznach benachrichtigt wurde, dass Osann in Würzburg eine grosse Arbeit über die Mineralquellen in Kreuznach unternommen habe. Diess bewog mich, meine Untersuchung zurückzuhalten. Vor einiger Zeit hat Osann seine gefundenen Resultate in der Schrift: „*Kreuznach und seine jod- und bromhaltigen Mineralquellen, von J. Trieger, Kreuznach bei Kehr*" mitgetheilt; dieselben weichen jedoch so sehr von den meinigen ab, dass ich mich veranlasst finde, meine Untersuchung gleichfalls dem Publicum zu übergeben. Da Herr Osann die Details seiner Untersuchung nicht mitgetheilt, aber auch gegen die in der genannten Schrift sich findenden Angaben keine Reclamation eingelegt, so glaube ich annehmen zu können, dass Herr Osann dieselben für die seinigen anerkannt und namentlich keine Schreib- und Druckfehler irrige Angaben veranlasst haben. Obgleich ich weit entfernt bin, behaupten zu wollen, meine Untersuchungen seien richtig, trotz der Sorgfalt, die ich auf dieselben verwandt, und trotz der Uebereinstimmung mit einer früher von Mettenheimer mitgetheilten, so getraue ich mir doch, mit Bestimmtheit zu behaupten, dass Osann wenigstens 50mal so viel Brom gefunden hat, als in der That in dem Wasser vorkommt. Nach Osann enthalten 100 Theile Mutterlauge 25 Theile Bromcalcium und 9 Theile Chlorcalcium (S. 61 der angezeigten Schrift). Ich habe mich mehrere Jahre mit der Abscheidung des Broms aus den verschiedenen Mutterlaugen beschäftigt. Meine Methode, dasselbe darzustellen, ist so einfach und so vollständig, dass ich fast sagen möchte, sie ist gar keiner Verbesserung fähig. Die Mutterlauge wird mit etwas Salzsäure und Braunstein destillirt. Die Destillation wird am besten in hohen Gefässen mit engem

Halse vorgenommen und die sich entwickelnden Dämpfe durc eine lange und kalt gehaltene Röhre geleitet. Die Verdichtun, lässt sich selbst im Sommer vollständig bewerkstelligen. Noc ehe die Flüssigkeit zum Kochen kommt, ist das Brom vollstän dig ausgetrieben. Ich kann die Versicherung ertheilen, das ich nie im Stande gewesen bin, eine Quantität Brom zu erhal ten, welche auch nur annähernd mit derjenigen übereinkam welche nach den Angaben Osann's erhalten werden müsste Es würde diesem Chemiker gewiss unmöglich werden, aus 10 Theilen sehr guter Lauge mehr als 2—3 Theile Brom zu gewinnen.

Ich weiss nicht, welchen Antheil an der grossen Menge Brom, welche Osann gefunden haben will, seine neue Methode hat. Jedoch will ich einer Angabe in meiner Schrift über das Brom, welche schon oft zu Missverständnissen Veranlassung gegeben hat, hier gedenken. Es heisst nämlich S. 14, dass ich im Stande war, die Mutterlauge so weit zu concentriren, dass ich aus 30 Pf. Mutterlauge 20 Unzen Brom abzuscheiden vermochte. Dass ich jedoch unter Mutterlauge nicht die Lauge der Saline verstanden haben kann, ergiebt sich sogleich, wenn das Capitel ganz gelesen wird. Es ist bestimmt angegeben dass ich die Mutterlauge durch schwefelsaures Natron zersetzt habe. Dadurch wurde Brom- und Chlornatrium gebildet. Da nun das Bromnatrium äusserst leicht in Wasser löslich ist so versteht sich von selbst, dass, als die vom schwefelsauren Kalk abgepresste Flüssigkeit eingedampft wurde, das Kochsalz heraus krystallisirte, während in der Mutterlauge das Bromnatrium zurückblieb. Von dieser Mutterlauge nun geben 30 Pf 20 Unzen Brom.

Die Menge Brom, welche in meiner Analyse angeführt ist, ist jedenfalls etwas zu klein. Diess rührt von der Methode der Bestimmung her; eine Methode, welche unter gewissen Umständen sehr genaue Resultate liefern kann, aber nur nicht in Fällen, in denen das Chlor das Brom um das 1000 und 10,000fache übertrifft. Während meines Aufenthaltes in Kreuznach hatte ich sehr genaue Beobachtungen über den Gehalt des Broms in der Mutterlauge zu verschiedenen Zeiten angestellt; leider kann ich dieselben nicht mehr auffinden. Sollte jedoch der Gehalt an Brom und Jod in der That so gross sein,

als Osann angiebt, so würden im Durchschnitt auf ein Bad 4,878 Pfund Bromcalcium und 0,077 Pfund Jod kommen, also auf eine Cur mit 30 Bädern circa 150 Pfund Bromcalcium (*Trieger's Kreuznach S. 53.*), eine enorme Quantität, welche selbst dem allopathischsten Arzte etwas bedenklich vorkommen müsste.

An der ausgezeichneten Wirksamkeit des Kreuznacher Mineralwassers, von der ich wahrhaftige Wunder erlebt habe, hat der Brom- und Jodgehalt sicher einen bedeutenden Antheil; aber allein wird dieselbe von diesen Stoffen gewiss nicht bedingt. Dieselbe liegt hauptsächlich in der ganzen Mischung des Wassers. Wie die Analyse zeigt, besteht dasselbe fast blos aus leicht in Wasser löslichen Salzen; es findet sich in demselben keine Spur schwefelsaurer Salze. Dann ist besonders die Mutterlauge mit ihrem grossen Gehalte an Chlorcalcium zu berücksichtigen, durch welche die Bäder nach Willkühr verstärkt werden können. Auch die herrliche Lage des Ortes und der heitere gastliche Sinn seiner Bewohner üben sicher einen wohlthätigen Einfluss aus auf die Genesung des Leidenden. Kreuznach vereinigt alle Elemente, um sich in einer kurzen Zeit zu einem Curort ersten Ranges erheben zu können.

Chemische Untersuchung.

§. 1.

a) 1004 Gramm. oder 1 Litre Wasser wurden in einer tarirten Platinschale im Wasserbade zur Trockniss sehr langsam abgedampft. Schon bei gelinder Erwärmung zeigten sich Luftblasen, und in demselben Verhältnisse, als diese sich entwickelten, fielen Flocken von gelber Farbe zu Boden. Die im Wasserbade eingetrocknete Salzmasse wurde auf einer Spirituslampe so stark erhitzt, dass der Boden der Platinschale schwach zu glühen anfing. (Um bei dem Erhitzen auf der Lampe durch das entweichende Zerknisterungswasser keinen Verlust zu erleiden, ist es nöthig, anfangs so schwach als möglich zu erwärmen und die Temperatur nur sehr langsam zu steigern. Bei dem langsamen Abdampfen des Wassers erhält man nämlich immer grosse Krystalle von Kochsalz, welche Wasser in sich einschliessen. Zu dieser Operation sind mehrere Stunden

nöthig.) Die schwach geglühte Salzmasse wog 12,410 Gr.

b) Dieser Rückstand wurde mit destillirtem Wasser ausgezogen; die unaufgelösten Theile, im Wasserbade so lange getrocknet, bis nach wiederholten Wägungen kein Gewichtsverlust mehr stattfand, betrugen 0,280 Gr. Werden diese von den obigen 12,410 Gr. abgezogen, so erhält man 12,130 Gr. lösliche Theile.

1004 Gr. Wasser enthalten demnach:

a) in Wasser lösliche Theile	12,130	Gr.
b) in Wasser unlösliche Theile	0,280	—
zusammen	12,410	Gr.

§. 2.

a) 1004 Gramm. Wasser wurden in einer Platinschale bis auf $\frac{1}{8}$ Rückstand eingedampft. Der noch flüssige Theil wurde von dem sich während des Abdampfens bildenden Niederschlage abfiltrirt. Die unauflöslichen Theile, im Wasserbade vollkommen ausgetrocknet, wogen 0,260 Gr., also 0,010 Gr. weniger wie in §. 1. Dieser Ueberschuss in §. 1 rührt zum Theil daher, dass das Chlormagnium sich bei dem Glühen theilweise zersetzt und folglich eine grössere Menge Bittererde in den unauflöslichen Theilen sich befinden musste. Wiederholte Versuche haben mich überzeugt, dass die 0,270 Gr. die richtige Menge der unauflöslichen Theile ist.

b) Die von den unauflöslichen Theilen abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Das sorgfältig ausgewaschene Chlorsilber, getrocknet und in einem tarirten Porcellantiegel geschmolzen, wog 29,730 Gr.

c) Die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak gesättigt und mit kleesaurem Ammoniak gefällt. Der getrocknete Niederschlag wurde geglüht und lieferte 1,585 Gr. kohlensauren Kalk. Dieser wurde mit etwas aufgelöstem kohlensaurem Ammoniak angefeuchtet, abermals bis zum schwachen Rothglühen gebracht und dann wieder gewogen. Es wurde keine Gewichtsänderung wahrgenommen. Der kohlensaure Kalk wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne abgedampft, der trockne Rückstand in einem

ase mit absolutem Weingeist übergossen und sodann das as luftdicht verschlossen. Es löste sich Alles auf.

d) Die vom kleesauren Kalke abfiltrirte Flüssigkeit wurde s zum Kochen erhitzt und während des Kochens so lange hlensaures Kali zugesetzt, bis sich kein Ammoniak mehr verlchtigte. Die gefällte Bittererde wurde nach dem Erkalten r Flüssigkeit auf einem Filter gesammelt, getrocknet und geüht. Es blieben 0,240 Gr. reine Bittererde.

Wir werden in den folgenden Paragraphen sehen, dass e löslichen Theile auch Chlorlithium und Chlorkalium entlten. Die Quantitäten dieser Körper sind aber so unbedeund, dass sie fast keine Aenderung in dem Resultate herrbringen; sie können daher vorläufig ganz übergangen und i der Berechnung mit Chlornatrium vertauscht werden. Diess nn noch um so eher geschehen, weil das Mittel der Atomwichte von Chlorkalium und Chlorlithium ziemlich genau dem omgewichte des Chlornatriums entspricht.

Eben so verhält es sich auch mit dem Brom- und Jodgelte, welche in den löslichen Theilen vorkommen. Es ist narlich, dass obige 29,730 Gr. Chlorsilber auch etwas Brom id Jodsilber enthalten. Ich habe von demselben 19,131 Gr. einer Glaskugel geschmolzen und während des Schmelzens Stunde lang trocknes Chlorgas darüber geleitet. Der ewichtsverlust, den dieselben erlitten, betrug kaum 0,003 r. Ich nehme daher in der folgenden Berechnung den en erhaltenen Silberniederschlag als Chlorsilber an, werde er später nicht allein das Kalium und Lithium, sondern auch s Brom und Jod mit in die Berechnung hineinziehen.

1,585 kohlensaurer Kalk = 1,750 Chlorcalcium.
0,240 Bittererde = 0,553 Chlormagnium.
1,750 Chlorcalcium = 1,118 Chlor,
0,553 Chlormagnium = 0,407 —

Chlorgehalt = 1,525 Gr.

27,730 Chlorsilber = 7,334 Chlor;
rden hiervon abgezogen = 1,525 —

so bleiben Chlor = 5,809 Gr.
5,809 Chlor = 9,620 Chlornatrium.

1004 Gr. Wasser enthalten demnach

a) lösliche Theile:

	Chlornatrium	9,620	Gr.
	Chlorcalcium	1,750	—
	Chlormagnium	0,553	—
b) unlösliche Theile		0,270	—
		12,193	Gr.

Es wurden also durch die Untersuchungen in §. 2. 0,207 Gr. weniger feste Theile erhalten als in §. 1. Dieser Ueberschuss in §. 1 rührt ohne Zweifel von kleinen Antheilen Wasser her, welche aus der trocknen Masse nicht vollständig ausgetrieben wurden.

§. 3.

1004 Gr. Wasser wurden mit einigen Grammen kohlensaurem Natron versetzt und ziemlich rasch fast zur Trockne abgedampft. Die eingedampfte Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt, der Niederschlag abfiltrirt, dann mit Salzsäure gesättigt und zur Trockniss abgedampft. Die trockne Salzmasse wurde in Weingeist gelöst und mit einer geistigen Lösung von Chlorplatin vermischt. Es wurden 0,267 Gr. Chlorplatinkalium erhalten. Diese entsprechen 0,0816 Gr. Chlorkalium.

0,0816 Chlorkalium = 0,0641 Chlornatrium.

Dadurch vermindern sich die in §. 2 gefundenen 9,620 Gr. Chlornatrium auf 9,5359 Gr.

§. 4.

Um die in dem Wasser enthaltene Menge Lithium, Brom und Jod bestimmen zu können, ersuchte ich Hrn. Dr. Engelmann in Kreuznach, eine bedeutende Quantität frisch geschöpftes Wasser an Ort und Stelle abzudampfen und mir den trocknen Rückstand zu übersenden.

Hr. Dr. Engelmann war nicht mit den erforderlichen Instrumenten versehen, welche zu einer genauen Bestimmung der Menge Wasser, welche eingedampft wurde, nöthig waren. Ich musste daher dieselbe aus der erhaltenen Salzmasse zu bestimmen suchen. Zu diesem Ziele kann man auf verschiedenen Wegen gelangen. Es kann erreicht werden durch Wägung der ganzen, wohl ausgetrockneten Salzmasse, oder durch

ägung der unauflöslichen Theile, oder auch durch Bestimmung r Quantität eines Bestandtheils. Man sieht leicht ein, dass ı 2 ersten Methoden kein sicheres Resultat geben können; nn hat es schon sehr viele Schwierigkeiten, nur eine kleine enge des Salzrückstandes vollkommen zu entwässern, ohne rch Zerknistern einen Verlust zu erleiden, so müssen sich se Schwierigkeiten in demselben Verhältnisse steigern, als ı Menge desselben zunimmt. Die ganze Salzmasse musste er nothwendig zu der Bestimmung angewandt werden, weil cht angenommen werden kann, dass die unauflöslichen Theile, elche sich beim Abdampfen absonderten, gleichmässig in der ınzen Salzmasse vertheilt sind. Eben so wenig wird man s der Quantität der unauflöslichen Theile mit Sicherheit die htige Menge des Wassers, welches eingedampft wurde, finn können, weil beim Erhitzen der Salzmasse ein Theil des hlormagniums zersetzt werden konnte.

Die Bestimmung des Kalkgehaltes in den löslichen Theilen hien mir am leichtesten ein richtiges Resultat zu geben. Es urde daher die trockne Salzmasse mit Wasser ausgezogen. ie erhaltene Lösung wurde mit so viel destillirtem Wasser rmischt, dass eine Maassflasche 9 mal damit angefüllt wurde. on dieser Flüssigkeit wurde ein Maassglas voll, also der unte Theil, zur Untersuchung angewandt. Sie wurde mit ılzsäure angesäuert, mit Ammoniak schwach übersättigt und t kleesaurem Ammoniak gefällt. Der getrocknete kleesaure ılk gab 2,250 Gr. kohlensauren Kalk. Wird dieser Kalkhalt mit 9 multiplicirt, so erhält man 29,250 Gr. als Kalkhalt in allen löslichen Theilen.

Da nun 1004 Gr. Wasser eine Menge Chlorcalcium enten, welche 1,585 Gr. kohlensaurem Kalk entspricht, so ;t hieraus, dass obige 29,250 Gr. kohlensaurer Kalk 1852,816 oder 18,454 Liter Wasser anzeigen, denn

$$1,585 : 1004 = 29,250 : 1852,816 \text{ Gr.}$$

Die unaufgelöst gebliebenen Theile wogen 5,093 Gr. 454 Liter Wasser entsprechen 4,995 Gr. unlöslichen Stof-. Herr Dr. Engelmann schrieb mir, er habe 18 preussische art abgedampft. Nimmt man nun 71 Liter gleich 26 Quart, würden 18 Quart gleich 20,6 Liter sein. Die gewöhnlichen hen Quartflaschen, welche in den preussischen Rheinprovin-

zen im Gebrauch sind, enthalten jedoch nie mehr als 1 Litre, wie ich durch mehrfache Messungen gefunden habe.

Die Flüssigkeit, aus welcher der Kalk durch Kleesäure gefällt war, wurde mit den übrig gebliebenen 8/9 der Lösung vermischt und derselben auch die eben erhaltenen 2,250 Gr. kohlensaurer Kalk, nach seiner Auflösung in Salzsäure, so wie noch 7 Liter Wasser zugesetzt, von welchen durch Abdampfen die unauflöslichen Theile getrennt waren. Die Auflösung enthielt also im Ganzen die auflöslichen Theile von 25,451 Liter = 25555,00 Gr. Wasser. Sie wurde in einer Porcellanschale zum Kochen erhitzt und kochend mit kohlensaurem Natron gefällt. Nach dem Erkalten wurden der gefällte kohlensaure Kalk und die kohlensaure Bittererde abfiltrirt.

Ein Theil des Niederschlags wurde getrocknet und geglüht. Seine Quantität betrug 5,040 Gr. Diese wurden in Salpetersäure gelöst, die saure Lösung mit Ammoniak gesättigt und der Kalk mit kleesaurem Ammoniak gefällt. Der erhaltene kleesaure Kalk gab 4,381 Gr. kohlensauren Kalk. Es bleiben also 0,659 Gr. Bittererde.

Die vom kleesauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Trockne abgedampft und die trockne Masse in einer weiten Platinschale sehr langsam so lange erhitzt, bis nichts mehr sich verflüchtigte. Die zurückgebliebene Bittererde wurde in Schwefelsäure gelöst, die Lösung in einem Platintiegel abgedampft und geglüht. Es blieben 0,895 schwefelsaure Bittererde = 0,646 Gr. Bittererde.

In §. 2 wurden aus 1 Litre Wasser 0,585 Gr. kohlensaurer Kalk und 0,240 Gr. reine Bittererde erhalten.

Nun ist:

$$1{,}585 : 0{,}240 = 4{,}381 : 0{,}661.$$

Diese Versuche stimmen daher genau mit den in §. 2 gefundenen Verhältnissen überein.

§. 5.

Die von dem Kalk und der Bittererde getrennte Flüssigkeit wurde mit Phosphorsäure zur Trockne abgedampft und die trockne Masse mit heissem Wasser übergossen. Es blieben 5,490 Gr. phosphorsaures Natronlithium ungelöst zurück. Diese entsprechen 0,679 Gr. Lithium oder 1,903 Gr. Chlorlithium.

)04 Gr. Wasser enthalten demnach 0,0080 Gr. Chlorli-
0,0080 Chlorlithium = 0,0230 Gr. Chlornatrium.
Vird diese Quantität Chlornatrium von den in §. 3 erhal-
9,5395 Gr. abgezogen, so bleiben 9,5165 Gr. Chlor-
l.
as erhaltene phosphorsaure Natronlithium schmolz schon
tintiegel, es war also frei von Bittererde.

§. 6.

ie von dem Lithium getrennte Flüssigkeit wurde zur Be-
ng des Broms und Jods benutzt.
ie Methoden, welche bis jetzt zur Bestimmung des Broms
ben wurden, in Gegenständen, welche zugleich Chlor
en, geben sämmtlich kein sehr genaues Resultat. Vom
ischen Gesichtspuncte betrachtet, scheinen zwar einige
wecke vollkommen zu entsprechen. Die Schwierigkeit,
naues Resultat zu erhalten, liegt aber in der Ausführung.
man die Heftigkeit kennt, mit welcher das Brom auf
ether einwirkt, wenn man ferner bedenkt, dass in den
Verbindungen, welche durch diese Einwirkung gebildet
, das Brom durch die gewöhnlichen Reagentien nicht mehr
t werden kann, so wird man leicht begreifen, dass die
érullas und Andern vorgeschlagenen Methoden nichts
r als genau sein können. Um den Aether zu umge-
habe ich in *Geiger's Magazin Bd. XXXIII.* vorge-
n, das Brom auf die Weise in Chlorbrom umzuwan-
lass man eine Salzmasse, welche aus Chlor- und Brom-
besteht, darstellt, diese dann durch Chlor zersetzt, das
chiedene Brom in einer Vorlage auffängt und mit der
ntwickelung so lange fortfährt, bis sich 5fach Chlorbrom
t; hat dieses wird sodann durch Kali in Chlorkalium und
ures Kali verwandelt und mit salpetersaurem Silberoxyd
Es entsteht ein Niderschlag von Chlorsilber und brom-
Silberoxyd. Dieses Gemenge wird geglüht und aus der
nen Menge Sauerstoff die Quantität des Broms gefunden.
Methode hat Berzelius dahin abgeändert, dass er den
vaschenen Niederschlag von Chlorsilber und bromsaurem
xyd in einer verkorkten Flasche mit Barytwasser ma-
, wodurch sich in der Flüssigkeit bromsaure Baryterde

bildet, ohne dass Chlorsilber zersetzt wird. Die brom Baryterde wird sodann in Brombaryum durch Glühen ver delt. Diese Methode ist aber umständlich, besonders wen Menge des Broms nicht beträchtlich ist, und wegen der Fl tigkeit des Chlorbroms nicht leicht ein Verlust zu verme

Berzelius hat die Bestimmung der Atomgewichte des B und Jods auf die Weise vorgenommen, dass er das B und Jodsilber durch Chlor zerlegte. (*Pogg. Ann. Bd. XI 558.*) Es ist einleuchtend, dass diese Methode auch zur q titativen Bestimmung des Chlors oder Jods dienen kann und sie Resultate geben muss, welche auch bei Vorhandensein Chlor genau sein müssen, indem man aus dem Gewichtsverl den ein Gemenge von Chlor- und Bromsilber bei seiner setzung durch Chlor erleidet, die Menge des vorhanden ge senen Broms findet.

Das Atomgewicht des Bromsilbers	=	186,78
— — — Chlorsilbers	=	143,78
		43,00.

Ein Verlust von 43,00 entspricht also einem Atom = 7 Brom. Um mich von der Schärfe dieser Methode zu über gen, habe ich folgende Versuche angestellt.

1) 1 Gr. geschmolzenes Chlorkalium und 0,15 Gr. schmolzenes Bromkalium wurden in Wasser gelöst und die sung mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Das erhal Chlorbromsilber geschmolzen, wog 2,166 Gr.

1 Gr. Chlorkalium	giebt	1,924 Gr.	Chlorsilber
0,15 - Bromkalium	—	0,238 —	Bromsilber
Chlorbromsilber		2,162 Gr.	

Dieses Chlorbromsilber wurde geschmolzen in eine dünne P ausgegossen und dann in kleine Stücke geschnitten. Von di wurde der grösste Theil in eine tarirte Glaskugel gebracht, an we an beiden Seiten Glasröhren angeschmolzen waren, in derse geschmolzen und nach dem Erkalten gewogen. Die Quantität Chlorbromsilbers in der Glaskugel betrug 2,130 Gr. Die Glask wurde nun mit einem Chlorapparat in Verbindung gesetzt, Inhalt der Kugel zum Schmelzen gebracht und langsam Strom trocknes Chlorgas darüber geleitet. Das Chlorbromsi wurde beständig flüssig erhalten. Nachdem die Operation

nahe eine Stunde gedauert, wurde der Apparat auseinander genommen, der Inhalt der Kugel nach dem Erkalten in der Luft hin und her geschwenkt, bis kein Chlorgeruch mehr zu beobachten war, und dann gewogen. Das zurückgebliebene Chlorsilber wog 2,076 Gr. Es fand also ein Gewichtsverlust von 0,054 Gr. statt.

$$2,130 : 0,054 = 2,162 : 0,055;$$

es würden demnach obige 2,162 Gr. Chlorbromsilber einen Verlust von 0,055 Gr. gegeben haben.

$$43,00 : 78,39 = 0,055 : 0,1000 \text{ Brom.}$$

0,15 Gr. Bromkalium enthalten 0,0999 Gr. Brom.

II. 12 Gr. geschmolzenes Chlorsilber und 0,500 Gr. geschmolzenes Bromsilber wurden auf die bereits angegebene Weise durch Chlorgas zerlegt. Der Gewichtsverlust betrug 0,112 Gr.

$$43,00 : 78,39 = 0,112 : 0,206 \text{ Gr. Brom.}$$

0,500 Gr. Bromsilber enthalten 0,209 Gr. Brom.

Diese Versuche zeigen, dass die Resultate, welche nach dieser Methode erhalten werden, sehr genau sind. Sie müssen um so genauer sein, je mehr Brom im Vergleich zum Chlor vorhanden ist.

Dieser Methode nun habe ich mich bedient, um die Menge des Broms im Kreuznacher Wasser zu finden.

Die vom phosphorsauren Natronlithium abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Salzsäure gesättigt und durch Abdampfen ein grosser Theil des Kochsalzes herauskrystallisirt. Das Kochsalz wurde auf einem Trichter mit kaltem destillirtem Wasser einige Male abgewaschen und das Abwaschwasser mit der Mutterlauge vereinigt. Diese wurde sodann mit etwas fein geriebenem Braunstein und Salzsäure gemischt. Der Apparat, in dem die Mischung vorgenommen wurde, war so eingerichtet, dass die Salzsäure, ohne ihn zu öffnen, nachgegossen werden konnte; zugleich war er mit einer Gasentwickelungsröhre versehen, welche in reine Kalilauge mündete. Um die Menge des Chlors nicht zu sehr zu vergrössern, wurde die Salzsäure nur in sehr kleinen Quantitäten zugefügt und, sowie sich keine rothen Dämpfe mehr zeigten und dieselben vollständig durch die Wasserdämpfe aus dem Apparate getrieben waren, sogleich die alkalische Lauge entfernt. Die letztere wurde zur Trockniss abgedampft,

der Rückstand geglüht, die geglühte Masse in Wasser gelöst und mit Essigsäure gesättigt. Es lässt sich nicht wohl eine andere Säure zur Sättigung anwenden, ohne dass Brom abgeschieden würde. Die mit Essigsäure gesättigte Flüssigkeit wurde zum Kochen gebracht und dann mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Der erhaltene Niederschlag wurde einige Male mit kochendem Wasser ausgewaschen, zur Entfernung des essigsauren Silberoxyds, welches niedergefallen sein konnte.

Dass das Kreuznacher Mineralwasser Jod enthält, ist durch verschiedene Chemiker gezeigt worden. Es entstand nun die Frage: wird das Jod durch die Behandlung der Mutterlauge mit Chlor ebenfalls ausgeschieden und verflüchtigt? Um diese Frage zu beantworten habe ich die Mutterlauge zur Trockniss abgedampft, die trockne Masse in einer Flasche mit Schwefelsäure übergossen und den sich entwickelnden Dampf mit Stärkekleister in Berührung gebracht. Es wurde nicht die geringste Spur einer blauen Färbung wahrgenommen. Hieraus geht also hervor, dass das Jod mit dem Brom ausgeschieden wurde und dass sämmtliches Brom, welches aus jodhaltigen Gegenständen direct durch Chlor ausgeschieden wird, jodhaltig sein muss. Um es vom Jod zu reinigen, muss man es in Kalilauge lösen. Der Niederschlag, der sich bildet, enthält sämmtliches Jod als jodsaures Kali, während das Bromkalium gelöst bleibt, woraus sich dann ein reines Brom gewinnen lässt.

Um nun die Menge des Jods zu finden, wurde der mit salpetersaurem Silberoxyd erhaltene Niederschlag mit sehr concentrirter Ammoniakflüssigkeit übergossen. Es blieben 0,020 Gr. Jodsilber ungelöst. Dieses wurde mit Eisen und Wasser übergossen und nach stattgefundener Zersetzung zur erhaltenen Lösung Salpetersäure gefügt, wodurch sogleich Jod gefällt wurde. Demnach enthalten 25555,00 Gr. Wasser 0,010 Gr. Jod. Die vom Jodsilber abfiltrirte ammoniakalische Lösung wurde mit Wasser verdünnt und mit Salpetersäure gefällt. Der erhaltene Niederschlag wurde getrocknet und geschmolzen, sein Gewicht betrug 17,250 Gr. Von diesen wurden 15,530 Gr. auf die eben angegebene Weise durch Chlor zersetzt. Nachdem die Operation eine Stunde gedauert, wurde der Apparat mit dem Chlorsilber gewogen und dann abermals ½ Stunde lang langsam Chlorgas über dasselbe geleitet. Es fand kein

Gewichtsunterschied mehr statt. Der Gewichtsverlust betrug 0,395 Gr., diess macht auf 17,250 Gr. Chlorbromsilber 0,438 Gr. 25555,00 Gr. Wasser enthalten daher 0,800 Gr. Brom. Nimmt man nun an, Jod und Brom seien mit Magnium verbunden, so erhält man auf die angegebene Menge Wasser 0,0118 Gr. Jodmagnium und 0,930 Gr. Brommagnium.

Folglich enthalten:

1004 Gr. Wasser 0,00462 Gr. Jodmagnium,
1004 — — 0,03639 — Brommagnium.

Nun sind

0,00462 Jodmagnium = 0,00160 Chlormagnium,
0,0 639 Brommagnium = 0,01920 —
zusammen = 0,02080 Chlormagnium.

Zieht man diese Quantität Chlormagnium von den eben gefundenen 0,553 Gr. ab, so bleiben noch auf 1004 Gr. Wasser 0,5324 Gr. Chlormagnium.

Stellt man nun sämmtliche Resultate zusammen, so erhält man für 1004 Gr. Wasser folgende Quantitäten löslicher Salze:

Chlornatrium	9,52790 Gr.
Chlorkalium	0,08160 —
Chlorlithium	0,00800 —
Chlorcalcium	1,75000 —
Chlormagnium	0,53240 —
Brommagnium	0,03639 —
Jodmagnium	0,00462 —
	11,94091 Gr.
unlösliche Theile	0,27000 —
	12,21091 Gr.

§. 7.

Untersuchung der in Wasser unlöslichen Theile.

Durch die Bestimmung der in Wasser löslichen Theile wurde eine so grosse Menge Wasser in Untersuchung genommen, dass ich 7,290 Gr. bei 100° getrocknete, in Wasser unauflösliche Theile in Untersuchung nehmen konnte. Diese entsprechen 27 Litern = 27108,00 Gr. Wasser. Dieselben wurden in einer Platinschale mit verdünnter Salpetersäure übergossen, mit einem Glase bedeckt und bei gelinder Wärme zur Trockne

abgedampft. Das Glas wurde dabei nicht angegriffen. Die trockne Salzmasse wurde mit Salpetersäure angefeuchtet, nach ½ Stunde mit Wasser übergossen und das Gelöste von dem Unaufgelösten getrennt. Es blieben 0,470 Gr. geglühte Kieselerde. Diese hatte eine röthliche Farbe. Sie wurde mit kohlensaurem Natron geschmolzen. Die geschmolzene Masse, auf die gewöhnliche Weise zerlegt, gab 0,461 Gr. reine Kieselerde und 0,009 Gr. Eisenoxyd mit Spuren von Mangan.

Es enthalten daher 1004 Gr. Wasser 0,0170 Gr. Kieselerde.

§. 8.

Die von der Kieselerde abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak übersättigt. Der dadurch entstandene Niederschlag wurde bei abgehaltener Luft auf einem Filter gesammelt, dann in Salzsäure gelöst und die Auflösung mit Kalilauge gekocht. Die alkalische Lösung, mit Salzsäure gesättigt und mit Ammoniak gefällt, gab 0,090 Gr. phosphorsaure Thonerde.

1004 Gr. enthalten folglich 0,00330 Gr. Die Phosphorsäure wurde durch Zerlegung der Thonerdesalze mittelst Kieselfeuchtigkeit nachgewiesen.

§. 9.

Die von der Kalilauge unaufgelöst gebliebenen Theile wurden in Salzsäure gelöst, die Auflösung mit Ammoniak genau gesättigt und das Eisenoxyd mit bernsteinsaurem Ammoniak gefällt. Da die Korkstöpsel, welche zum Verschlusse der Flaschen dienten, in welchen das Wasser mir zugesandt wurde, sehr stark schwarz gefärbt waren, so wurden sie mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Die salzsaure Lösung wurde mit Ammoniak gefällt und das erhaltene gerbstoffsaure Eisenoxyd mit dem erhaltenen bernsteinsauren Eisenoxyd vermischt. Nach dem Glühen blieben 0,325 Gr. Eisenoxyd. Rechnet man die in §. 8 erhaltenen 0,009 Gr. hinzu, so erhält man 0,334 Gr. oder in 1004 Gr. Wasser 0,8120 Gr.

Die vom Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt. Das erhaltene Schwefelmangan, durch Salzsäure zerlegt und die salzsaure Lösung durch kohlensaures Kali gefällt, gab 0,008 Gr. Manganoxydul.

§. 10.

Die Flüssigkeit, welche von dem durch Ammoniak erhal-
ten Niederschlag (§. 10) abfiltrirt war, lieferte, mit kleesau-
m Ammoniak gefällt, 6,017 Gr. kohlensauren Kalk.

Dieser wurde in Salpetersäure gelöst und die Auflösung
ır Trockne verdunstet. Der vollkommen trockene Rückstand
urde mit absolutem Weingeist behandelt. Das Unaufgelöste
urde in Wasser gelöst und die Lösung mit kleesaurem Am-
oniak gefällt. Der entstandene Niederschlag, getrocknet und
eglüht, gab 0,060 Gr. kohlensaures Salz. Dieses wurde in
alzsäure gelöst und die Lösung abgedampft. Die zurückge-
iebene Salzmasse färbte weder die Weingeistflamme noch das
erzenlicht roth. Die wässrige Auflösung trübte Gipswasser
hr stark. Eben so brachte sie in einer Lösung von schwe-
lsaurem Strontian nach kurzer Zeit eine deutliche Trübung
rvor. Hieraus folgt, dass obige 0,060 Gr. als kohlensaurer
ıryt berechnet werden müssen. Es bleiben demnach noch
957 Gr. kohlensaurer Kalk.

1004 Gr. Wasser enthalten daher 0,00220 Gr. kohlens. Baryt,
1004 — — — — 0,22130 — — Kalk.

Ob die kleine Menge Baryt als kohlensaurer Baryt oder
s Chlorbaryum vorhanden ist, lässt sich nicht bestimmen.

§. 11.

Die vom Kalk abfiltrirte Flüssigkeit (§. 10) wurde abge-
ampft und die trockne Masse vorsichtig in einer weiten Pla-
nschale so lange erhitzt, bis sich nichts mehr verflüchtigte. Das
urückgebliebene wog 0,389 Gr. Dieser Rückstand wurde in Salz-
iure gelöst und mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak vermischt. Das
haltene Schwefelmangan, in Salzsäure gelöst und abermals mit
hlensaurem Kali versetzt, lieferte 0,013 Gr. Manganoxydoxydul.
s bleiben demnach 0,376 Gr. Bittererde. Rechnet man zu den
013 Gr. Manganoxydoxydul die in §. 9 erhaltenen 0,008 Gr.,
erhält man 0,021 Gr.

04 Gr. Wasser enthalten also 0,00080 Gr. Manganoxydoxydul,
04 — — — — 0,01384 - Bittererde.

Die in Untersuchung genommenen 7,290 Gr. unauflösliche
eile bestehen demnach aus:

		1004 Gr. Wasser
Kohlensaurem Kalk	5,976 Gr.	0,2213 Gr.
kohlensaurem Baryt	0,060 -	0,0022 -
Bittererde	0,376 -	0,0139 -
Eisenoxyd	0,334 -	0,0124 -
Manganoxydoxydul	0,021 -	0,0008 -
phosphorsaurer Thonerde	0,090 -	0,0033 -
Kieselerde	0,461 -	0,0170 -
	7,318 Gr.	0,2709 Gr.

§. 12.

Das Kreuznacher Mineralwasser enthält nach der angegebenen Untersuchung folgende Bestandtheile:

	In 1000 Th.	In 10,000 Th.
Chlornatrium	9,48999	94,8999
Chlorkalium	0,08121	0,8121
Chlorlithium	0,00797	0,0797
Chlorcalcium	1,74340	17,4340
Chlormagnium	0,53008	5,3008
Brommagnium	0,03624	0,3624
Jodmagnium	0,00460	0,0460
kohlensauren Kalk	0,22042	2,2042
kohlensauren Baryt	0,00220	0,0220
Bittererde	0,01384	0,1384
Eisenoxyd	0,01999	0,1999
phosphorsaure Thonerde	0,00329	0,0329
Manganoxydoxydul	0,00080	0,0080
Kieselerde	0,01683	0,1683
	12,17086	121,7086;

ferner freie Kohlensäure, deren Quantität nicht bestimmt wurde.

XXVIII.
Ural-Orthit und Irit, zwei neue Mineralien.

Von

R. HERMANN.

I. Ueber den Ural-Orthit.

r dem Namen von Tschewkinit erhielt ich kürzlich aus Mineral, das zwar ganz das äussere Ansehen von nit hatte, dessen bedeutend geringeres spec. Gew. jeon. auf einen wesentlichen Unterschied zwischen beiralien hindeutete. Ich unterwarf daher dasselbe einer Untersuchung, deren Resultate ich mir erlaube, nachitzutheilen.

es Mineral, welches ich Ural-Orthit genannt habe, finln der Umgegend von Miask in dem ilmenischen Ge-Begleitung von Zirkonen. Das Stück, welches ich bete ein Gewicht von 8½ Unzen. Es zeigte keine Spur tallisation, hatte eine nierenförmige Gestalt und bestand hgängig aus reinem Mineral. Nur hin und wieder ch kleine Partien eingewachsenen fleischrothen Feldıuch kleine Krystalle von beigemengten Zirkonen waıweise zu bemerken.

spec. Gew. des ganzen Stückes betrug 3,33.

gesuchte Stücke ganz reinen Ural-Orthits zeigten ein vicht von 3,41.

Härte kam der des Feldspaths nahe.

Mineral hat einen klein- und flachmuschligen Bruch, raune Farbe, ist undurchsichtig oder doch nur an den ı Kanten etwas durchscheinend, glänzend, von einem ler nicht ganz dem Glasglanze entspricht und den ich z nennen möchte.

dem Löthrohre verändert sich das Mineral bei schwaegraden gar nicht. Bei stärkeren Hitzegraden schmilzt ı Kanten zu einem blasigen schwarzen Glase, wobei ımenkohlähnlichen Verzweigungen auswächst.

Kolben verändert es sich nicht, giebt aber etwas Wasser. Borax löst sich der Ural-Orthit in der Oxydationsflamme in der Hitze gelben, nach der Abkühlung farblosen

Glase auf. In der Reductionsflamme erscheint die Farbe in der Hitze grünlich.

Phosphorsalz greift das Mineral schwierig an, doch löst es sich endlich unter Eisenreaction und mit Hinterlassung von Kieselerde auf.

Der Ural-Orthit giebt ein grünlich-graues Pulver, welches beim Glühen an der Luft seine Farbe verändert und rothbraun wird.

Concentrirte Salzsäure zersetzt das sorgfältig geschlämmte Mineral vollständig, wobei die Lösung nach Verjagung der überschüssigen Säure beim Eindampfen gelatinirt.

Die qualitative Analyse gab als Bestandtheile des Ural-Orthits: Kieselerde, Ceroxydul, Lanthanoxydul, Eisenoxydul, Manganoxyd, Thonerde, Kalk, Magnesia und Wasser.

Von Yttererde und Zirkonerde, die nach der Natur und den Begleitern des Minerals darin hätten vermuthet werden können, fanden sich keine Spuren.

Zur quantitativen Trennung der erwähnten Bestandtheile wurde die Zersetzung des Minerals durch Salzsäure gewählt, die Kieselerde auf bekannte Weise abgeschieden und die anderen Bestandtheile durch Aetzammoniak, kleesaures und basisch-phosphorsaures Ammoniak in Ammoniak-Niederschlag, kleesauren Kalk und phosphorsaure Magnesia getrennt. Der Ammoniakniederschlag wurde in Salzsäure gelöst, die überschüssige Säure durch Kali saturirt und durch überschüssiges schwefelsaures Kali das Ceroxydul und Lanthanoxydul als Doppelsalze ausgefällt, die dann durch Verwandeln in salpetersaure Salze, Glühen derselben und Trennung des Lanthanoxyds von dem Ceroxyde durch 100fach verdünnte Salpetersäure geschieden wurden. Der weitere Verlauf der Untersuchung bedarf weiter keiner Erwähnung, da er nach hinreichend bekannten und bewährten Methoden ausgeführt wurde. Man erhielt auf diese Weise aus 100 Theilen Ural-Orthit:

Kieselerde	35,49
Kalk	9,25
Thonerde	18,21
Ceroxydul	10,85
Lanthanoxydul	6,54
Eisenoxydul	13,03
Latus	93,37.

Transport	93,37
Manganoxyd	2,37
Magnesia	2,06
Wasser	2,00
Verlust	0,20
	100,00.

Diese Zusammensetzung zeigt eine auffallende Aehnlichkeit mit der des Orthits, wie aus nachstehender Vergleichung beider Mineralien hervorgehen wird.

Nach Berzelius.

	Orthit von Finbo.	Orthit von Gottliebs-Gang.	Ural-Orthit von Miask.
Kieselerde	36,25	32,00	35,49
Kalk	4,89	7,84	9,25
Thonerde	14,00	14,80	18,21
Ceroxydul und Lanthanoxydul	17,39	19,44	17,39
Eisenoxydul	11,42	12,44	13,03
Manganoxyd	1,36	3,40	2,37
Yttererde	3,80	3,44	0
Magnesia	0	0	2,06
Wasser	8,70	5,30	2,00
Verlust	2,19	1,28	0,20
Summe	100,00	100,00	100,00.

Doch zeigen sich einige Verschiedenheiten, die theils nur scheinbar sein dürften, theils aber wirklich begründet sind.

Zu den scheinbaren Verschiedenheiten zwischen beiden Mineralien rechne ich das Vorkommen von Lanthanoxyd in dem Ural-Orthit, während es in den Analysen des Orthits nicht aufgeführt ist. Da das Lanthan ein gewöhnlicher Begleiter des Cers ist, so dürfte es mehr als wahrscheinlich sein, dass der Orthit ebenfalls Lanthan enthält.

Wirkliche Unterschiede in der Zusammensetzung des Ural-Orthits und Orthits sind aber folgende:

Der Orthit enthält Yttererde, die im Ural-Orthit nicht vorkommt, darin aber durch Magnesia ersetzt wird.

Ein anderer Unterschied zwischen beiden Mineralien ist in dem grössern Wassergehalte des Orthits begründet. Dieser grössere Wassergehalt bewirkt das für den Orthit charakteristische Aufschwellen bei dem Erhitzen, das dem Ural-Orthit nicht eigen ist und wodurch sich beide Mineralien schon durch das Löthrohr unterscheiden lassen.

II. Ueber den Irit.

Ich habe den Irit schon vor mehreren Jahren beschrieben; da aber die betreffende Abhandlung im Auslande unbekannt geblieben zu sein scheint, so erlaube ich mir, hier nochmals auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

Der Irit findet sich am Ural in Begleitung von Platin. In grösseren Stücken gediegenen Platins füllt er häufig die Räume aus, die sich zwischen den einzelnen Metallkörnern finden. Besonders reich an Irit sind die dunkleren eisenhaltigeren Platinsorten.

Wenn man das ural'sche Platin in Königswasser auflöst, so bleibt der Irit gemeinschaftlich mit Osmium-Iridium, Titaneisen, Chromeisen, Hyacinthen u. s. w. ungelöst. Aus diesen Rückständen der Lösung des Platins lässt sich der Irit leicht auswaschen, da er wegen seines geringen spec. Gewichtes und wegen seiner feinschuppigen flitterigen Structur leichter im Wasser suspendirt bleibt als die anderen Bestandtheile des Rückstandes.

Der Irit scheint schon häufig beobachtet, aber bisher immer verkannt worden zu sein, da ihn Einige für Osmium-Iridium, Andere für Iridoxydul, noch Andere für ein Gemenge von Osmium-Iridium mit Chromeisen hielten, Annahmen, denen ich auf das Bestimmteste widersprechen muss.

Der Irit ist ein feinschuppiges schwarzes abfärbendes graphitähnliches Mineral, welches bei vollkommenerer Ausbildung seiner Structur als stark glänzende Flitterchen erscheint.

Der Irit wird vom Magnet angezogen.

Sein spec. Gew. beträgt 6,056.

Der Irit ist in Säuren und auch in Salpetersalzsäure ganz unlöslich, dagegen wird er von schmelzendem Salpeter unter Entwickelung von Osmiumbioxyd zersetzt. Am leichtesten und vollständigsten erfolgt seine Zerlegung, wenn man ihn mit Chlorkalium mischt und über diese zum Glühen erhitzte Mischung Chlorgas leitet. Die Mischung färbt sich hierbei dunkelbraun und löst sich nach beendeter und zweckmässig geleiteter Operation vollständig in Wasser mit der Farbe des rothen Weins auf. Beim Verdunsten dieser Auflösung setzen sich dunkelrothe, fast schwarz erscheinende Octaëder eines dreifachen Salzes aus der Flüssigkeit ab, welche aus Osmiumchlorid- und

idiumchlorid - Chlorkalium bestehen. In der Lauge bleibt Chrom- ıd Eisenchlorid, die durch Weingeist von dem Osmium- und idiumsalze getrennt werden können.

Mischt man jene schwarzen Octaëder mit ihrem doppelten ewichte trocknem kohlensaurem Natron und glüht man das emenge in einer Retorte, so sublimirt sich Osmiumbioxyd und urück bleibt Iridiumsesquioxydul, welches aber immer noch el Osmium enthält, das ihm durch Digestion mit Königswas- r, Reduction des ungelöst gebliebenen Iridiumoxyduls durch 'asserstoffgas und längeres Glühen des Iridiums an der Luft tzogen werden muss. Als Aequivalent des im Mineral ent- ltenen erhielt man eine Quantität Iridium, die 62,86$\frac{0}{0}$ vom wicht des Minerals an Iridiumsesquioxydul entsprachen.

Die vom Weingeist aufgenommenen Eisen- und Chrom- lze wurden auf bekannte Weise getrennt und gaben die Ae- ivalente von 12,50$\frac{0}{0}$ im Mineral enthaltenen Eisenoxyduls und n 13,70 Chromoxydul.

Der Osmiumgehalt des Minerals wurde direct bestimmt, in- m man 20 Gran Irit in einer Porcellanretorte mit Salpeter hmelz, den Rückstand mit einer reichlichen Menge Salpeter- lzsäure übergoss, die überschüssige Säure abdestillirte und e bei dem Schmelzen des Minerals mit Salpeter sowohl als e bei der Destillation erzeugten flüchtigen Producte im vor- schlagenen Aetzammoniak auffing. Man erhielt dabei eine üssigkeit, die, nach vorhergegangener Neutralisation, mit hwefelwasserstoffgas einen Niederschlag von 3,75 Gran Schwe- losmium erzeugte, wofür man 2,0614 Gran oder 10,307$\frac{0}{0}$ vom wicht des Minerals an Osmiumoxydul in Rechnung brachte.

Ausserdem versuchte man noch, den Gehalt des Irits an uerstoff direct zu bestimmen, indem man das Mineral in ei- m Strome von Wasserstoffgas glühte. Obgleich sich hierbei asser erzeugte, so gelang es doch nicht, auf diese Weise scharfes Resultat zu erhalten; man berechnete daher den uerstoffgehalt des Irits aus der Differenz der abgeschiedenen etalle und des Gewichtes des zur Analyse verwandten Minerals.

Man erhielt also aus 100 Theilen Irit:

Iridsesqnioxydul	62,86
Osmiumoxydul	10,30
Eisenoxydul	12,50
Chromoxydul	13,70
Manganoxyd, Spuren	
	99,36.

Man könnte den Irit als eine Verbindung von Iridosmiumoxydul mit Chromeisenoxydul betrachten, in der der Sauerstoffgehalt beider Oxydgruppen gleich ist, nach folgender Formel:

$$(\dot{O}s\,\ddot{\bar{J}}r_3 + \dot{F}e_4\,\bar{C}r_3).$$

Die nach dieser Formel berechnete Zusammensetzung des Irits würde in 100 Theilen betragen:

Iridsesquioxydul	62,85
Osmiumoxydul	10,18
Eisenoxydul	13,31
Chromoxydul	13,66
	100,00.

XXIX.

Notiz über das Mangansilicat von Tinzen.

Von

Dr. EDUARD SCHWEIZER.

Im 51. Bande der *Ann. de Chim. et de Phys.* *) theilte Berthier die Analyse eines Manganoxydsilicates mit, welches eine Compagnie, die in der Umgegend von Chur, im Canton Graubündten in der Schweiz, bergmännische Nachforschungen anstellte, bei Tinzen in beträchtlicher Menge aufgefunden hatte.

Ich hatte den Anlass, dieses Manganerz ebenfalls zu untersuchen, und erlaube mir, einige Beiträge zur Kenntniss desselben zu geben.

Auf der Südostseite der Alpe Err im Oberhalbstein treten mehrere Lager dieses Erzes angeblich mit Braunstein und Schwarzeisenstein in horizontaler Richtung über einander in

---

*) Dies. Journ. Bd. XVI. S. 396.

ıeise auf; dieselben kommen auf der Nordostseite zum Theil wie-r zum Vorschein. Das unterste und mächtigste Lager ist unmit-lbar von Eisenkiesel und dieser von Kieselschiefer überlagert. er Abbau dieses Ganges musste bald unterbrochen werden, ı letzterer durch eine senkrechte Gneiswand abgeschnitten urde.

Das unter diesen Verhältnissen vorkommende Mangansili-t bildet eine dichte harte, ziemlich spröde Masse von kör-gem Bruch und schwarzer Farbe, welche an einzelnen Stel-ı intensiver ist als an den anderen. Im Ganzen ist es matt, r hie und da zeigt es schwachen Metallglanz. Sein Pulver dunkelbraun. Beim Erhitzen verliert es sehr bald Wasser d beim Glühen Sauerstoff. Von Salzsäure wird es in der lte nur langsam angegriffen, allein in der Wärme wird es rch dieselbe ziemlich schnell unter Chlorentwickelung und ıscheidung der Kieselerde in gallertartigem Zustande voll-ndig zerlegt.

Das zur Analyse bestimmte Material wurde vorher sehr sorg-tig von allen sichtbaren fremdartigen Beimengungen gereinigt. e Substanz wurde durch Salzsäure aufgeschlossen, wobei die nze Quantität der Kieselerde sich gallertartig ausschied. Zur antitativen Bestimmung des Sauerstoffes, der in dem Erze das ıngan zu einem höhern Oxyde, als das Manganoxydul ist, rdirt, wandte ich die Methode *) an, nach der man in eine re Auflösung von Chlorbaryum in liquider schwefliger Säure Ausschluss der Luft die Menge von Chlor leitet, welche einem bestimmten Gewichte des Manganerzes durch Salz-re entwickelt wird, und aus der Menge des erhaltenen schwe-auren Baryts die des Sauerstoffes berechnet, welche der Quan-des entwickelten Chlors entspricht. — Diese Methode kann, ın sie mit gehöriger Vorsicht ausgeführt wird, sehr genaue ultate geben.

Die Analyse des Minerals lieferte folgendes Resultat:

In 100 Theilen wurden gefunden:

---

*) Berzelius's Lehrbuch, B. III. S. 483.

	1.	2.	3.	4.
Manganoxydul	68,40	70,65		
Sauerstoff	7,95	8,00	7,60	7,30
Eisenoxyd	3,70			
Kalk	1,70			
Kieselerde	15,50			
Spuren von Thonerde	—			
Wasser u. Verlust	2,75			
	100,00.			

Die verschiedenen Analysen wurden mit Material von verschiedenen Stücken von dem Erze ausgeführt.

68,40 Manganoxydul brauchen 7,65 Sauerstoff, 70,65 Manganoxydul 7,90 Sauerstoff, um sich in Manganoxyd umzuwandeln. Das gefundene Resultat stimmt sehr nahe mit dem berechneten überein, und es ist hiernach anzunehmen, dass in dem Manganerze alles Mangan als Oxyd enthalten ist.

Da das Mineral Wasser enthält, so ist es sehr wahrscheinlich, dass dasselbe ein Gemenge von Manganoxydhydrat mit einer Verbindung von Kieselerde mit Manganoxyd ist. In welchen Atomverhältnissen die Kieselerde mit dem Manganoxyd verbunden ist, liesse sich durch eine genaue Bestimmung des Wassergehaltes entscheiden; allein bei der Ungleichartigkeit des Gemenges ist wohl hinreichende Genauigkeit einer solchen Bestimmung kaum zu erreichen. — Nach einer annähernden Berechnung möchte vielleicht der Substanz die Verbindung $\dddot{\overline{Mn}}_2 \dddot{Si}$ zu Grunde liegen.

Berthier fand in 100 Th. des Minerals: 70,7 Manganoxydul, 1,0 Eisenoxyd, 1,0 Thonerde, 2,8 Quarz, 15,4 gallertartige Kieselerde, 6,1 Sauerstoff. (Zur Bestimmung des letztern wurde die Methode mit Kleesäure angewandt.)

Die Quantität von Sauerstoff reicht nach dieser Analyse nicht hin, um die ganze Menge des Manganoxyduls in Oxyd zu verwandeln. Zufolge des gefundenen Verhältnisses von Sauerstoff hält es Berthier für das Wahrscheinlichste, das Mineral als ein Gemenge von Silicat des Manganoxydoxyduls mit Manganoxydhydrat zu betrachten. Die Existenz einer Verbindung von Kieselerde mit Manganoxydoxydul ist jedoch sehr zu bezweifeln.

Analyse eines Braunspathes von Tinzen.

Ich benutze die Gelegenheit, die Analyse eines Braun-athes mitzutheilen, welcher sich durch seinen hohen Gehalt a kohlensaurem Eisenoxydul vor den bis jetzt analysirten aus-eichnet. Er unterscheidet sich in seinen physikalischen Ei-enschaften von dem gewöhnlichen Braunspathe nicht besonders. ir ist von weisser Farbe. Die Analyse gab folgendes Resultat:

Kohlensaurer Kalk	46,40
kohlensaure Talkerde	26,95
kohlensaures Eisenoxydul	25,40
in Salzsäure unlöslicher Rückstand	0,75
	99,50.

XXX.

Beschreibung des Greenovits.

Von

DUFRESNOY.

(*Compt. rend. T. XI. p. 234.*)

Die Entdeckung dieser Substanz, die aus Titan uud Man-ia zusammengesetzt ist, füllt eine Lücke in dem allgemeinen emälde der Mineralien aus. Bis jetzt ist wirklich der Crich-it das einzige bekannte Titanat, und seine Bestimmung als ecies lässt noch etwas zu wünschen übrig.

Der Greenovit ist in den Manganlagerungen von St. Marcel Piemont gefunden worden, eingeschlossen in das krystalli-che, wahrscheinlich metamorphische Terrain. Er bildet ine rosenrothe Aederchen, die unregelmässig die Masse durch-ifen; er ist begleitet von Epidot, von manganhaltigen Gra-en und von Quarz; die Entdeckung dieser Substanz verdan-a wir dem Hrn. Bertrand-le-Long, der seit mehreren hren zu mineralogischen Zwecken die Umgegend von St. ırcel mit grosser Beharrlichkeit und vieler Sorgfalt durch-sucht. Er hatte geglaubt, dass der Greenovit eine kieselsaure anganverbindung sei, und unter diesem Namen denselben meh-ren Sammlungen in Paris zukommen lassen.

Da jedoch die Winkelmessung des rosenfarbenen Minerals n St. Marcel weder mit der Gestalt der bekannten kieselsau-

ren Verbindungen in Einklang zu bringen war, noch auch mit der Krystallisation des Sphens, dem er durch seine äusseren Charaktere ähnlich ist, so machte ich einige Versuche mit dem Löthrohr, die mich belehrten, dass es Mangan und Titan enthalte; ausserdem glaubte ich Kiesel darin wahrgenommen zu haben.

Ich bat den Herrn Cacarrié, Ingenieureleven des Bergbaues, eine Analyse desselben zu machen. Er fand, dass diess Mineral wesentlich aus Titan und Mangan zusammengesetzt ist. Was den Kieselgehalt anbetrifft, so entsteht derselbe aus den kleinen Quarzgeweben, die zwischen den Blättchen des Greenovits liegen.

Die wesentlichen Unterschiede, die dieses neue Mineral gegen alle wirklich beschriebenen herausstellt, machen dasselbe zu einer neuen Species, die ich mit dem Namen Greenovit bezeichnet habe, zu Ehren des Herrn Greenough, dem wir die schöne geologische Karte von England verdanken.

Der Greenovit findet sich in Krystallen und kleinen krystallinischen gestaltlosen Massen; er besitzt eine dreifache sehr leichte Spaltbarkeit, die seine primitive Form bestimmt; die beiden den Verticalebenen parallelen Spaltungen, die mit einander einen Winkel von 110° 35′ machen, sind schön und spiegelnd.

XXXI.

Ueber das Muttergestein des Goldes in der Provinz Minas in Brasilien.

Aus einem Briefe von Amadäus Burat an Elie de Beaumont.

(Compt. rend. T. XII. p. 252.)

Das Muttergestein des Goldes in der Provinz Minas in Brasilien bietet einige besondere Erscheinungen dar, die durch eine Prüfung der Proben, die ich Ihnen vorzulegen die Ehre habe, ihre Würdigung erhalten. Diese Proben kommen aus dem Bergwerk von Taquary, in welchem übrigens das Gestein identisch mit dem der bekanntesten Gruben von Gongo-Socco ist *).

---

*) Herr Amadäus Burat, Professor der Geologie an der *École*

Das Gold findet sich im ursprünglichen Zustande in Blechen
d losen Blättern in einem entschieden geschichteten Boden.
er Felsarten bergen dasselbe, von denen aber zwei sich nur
metamorphischen Zustande befinden und ausserdem ver-
hiedene andere metallhaltige Verbindungen enthalten.

Der hauptsächlich goldhaltige Fels ist der Jacotinga, der
h als quarziger compacter röthlicher Fels von blättriger
ructur zeigt (und vor dem Löthrohr nicht fliesst). Die Schei-
ng der einzelnen Blätter ist durch den schwärzlichen brüchi-
n Eisenglanz bezeichnet, wie er in gewissen vulcanischen
ldungen vorkommt. Das Gold trifft man da in kleinen, oft
igen Stücken (*pépites*), besonders in den Platten, wo sich
s Eisen findet.

Ueber dem Jacotinga findet sich ein Sandstein aus Körnchen
n krystallinisch durchsichtigem Quarz, welcher nach der Rich-
ng der Ablagerungsschichten Eisenglanz und kohlensaures
inganoxyd enthält; das Gold begleitet diese beiden Metalle;
findet sich als Klappersteine, die einen krystallinischen An-
hein haben, wie Dendriten. Der Metamorphismus dieser bei-
n Felsen und das oft krystallinische Aeussere des Goldes dürf-
n das Vorkommen des letzteren wohl mit den in der Geologie
kannten Erscheinungen in Einklang bringen.

Die beiden anderen Felsen haben keinen metamorphischen
nschein; das Gold zeigt in ihnen keine krystallinische Bildung.

So findet es sich in einem Talkschiefer zwischen den Blät-
n eingeschaltet in langen Blechen, die oft mehr als ein Mil-
meter Dicke haben, sonst aber sehr zart sind. Man hat sol-
e Bleche gefunden, die 25 Centimeter lang waren. In dem
onschiefer, einer Schieferbildung, die der von Angers ana-
g ist, findet sich das Gold ebenfalls in Blättchen von merk-
irdiger Dünnheit und Ausdehnung *).

---

trale, hat diese Proben von einem seiner Brüder erhalten, der sie
h einem mehrjährigen Aufenthalt in Brasilien von da mitbrachte.

*) Herr Regnault und ich haben diese Goldbleche vor der
pe untersucht und bemerkt, dass sie allenthalben, wo nur eine Ver-
ung in der Oberfläche war, sich als krystallinische Flächen zeig-

In diesen beiden Felsen endlich findet man auch keinen Eisenglanz und kohlensaures Manganoxyd mehr; auf welche Weise kann wohl das Gold, dessen Bildung mit der dieser Felsen nicht als gleichzeitig angesehen werden darf, hier hineingebracht sein?

Die Goldförderung hat zu Taquary auf die vier Felsen hingeführt, aber dort wie zu Gongo-Socco ist der am meisten durchsuchte Fels der Jacotinga. Die Förderung ist an vielen Stellen der Provinz Minas unter freiem Himmel begonnen und durch unterirdische Arbeiten fortgesetzt. Man macht in den Stufen zwei Erzscheidungen, eine reiche, mit Hämmern gehauene und in Mulden (*bateas*) gewaschene, die andere arme Stufe für das Pochwerk und die Waschtröge. Das Erz von Gongo-Socco ist von allen das einträglichste; zwei Jahre hindurch hat die mittlere Production täglich 15 englische Pfund Gold betragen. Diese Grube ist von dem brasilianischen Gouvernement auf 20 Procent des Ertrages geschätzt worden; die anderen Fundorte Taquary, Cocaes, Calla-Bianca, Morro das Almas, Condoga, Morro-Velho, sind von 10 bis 8 Procent hinab geschätzt worden.

Man schätzt den Ertrag von Gongo-Socco seit zwölf Jahren auf 30,000 englische Pfund zweiundzwanzigkarätigen Goldes. Die Tiefe der Gruben geht nur bis zu 100 Meter, die längste Stelle hat noch keine 900 Meter und die einzigen Hindernisse, welche die Goldproduction zu hemmen scheinen, liegen in der Seltenheit der Bergleute (welche doch 250 Francs monatlich erhalten) und der Schwierigkeit einer Communication mit Rio Janeiro, von wo man nach den Gruben nur auf Mauleseln nach einer achtzehntägigen Karavanenreise gelangen kann.

---

ten. Im Allgemeinen schien uns ihr Ansehen an das durch galvanoplastisches Verfahren niedergeschlagene Kupfer zu erinnern.

E. d. B.

XXXII.
Meteorsteinfall in Schlesien.

Von

E. F. v. GLOCKER.

Am 22. März dieses Jahres Nachmittags ungefähr um halb 4 Uhr hörte man bei Seifersholz im Grünberger Kreise in Niederschlesien drei starke donnerartige Schläge bei heiterem Himmel, worauf ein starkes Sausen in der Luft und das Niederfallen eines schweren Körpers folgte. Arbeiter, welche sich auf dem Felde befanden, gingen der Richtung nach, von welcher der Ton des niederfallenden Körpers zu kommen schien, und bemerkten die Erde aufgelockert und darin eine Vertiefung von ungefähr 4 Zoll im Durchmesser, in welcher sich beim Nachgraben ein Stein in einer Tiefe von ungefähr ½ Fuss fand, welcher aber ihrer Angabe nach kalt war. Die dieses Ereigniss begleitenden Erscheinungen sind nicht allein bei Seifersholz, sondern auch in einem ziemlich weiten Umkreise beobachtet worden, die donnerähnlichen Schläge hat man namentlich in Sagan, Züllichau, Neusalz, Schlawe u. a. O. gehört. Eine Feuererscheinung ist von den Arbeitern bei Seifersholz nicht wahrgenommen worden, doch will man eine solche in Sagan und Heinersdorf gesehen haben.

Was nun den unmittelbar nach dem donnerähnlichen Getöse und Sausen in der Luft bei Seifersholz aufgefundenen Stein betrifft, so ist derselbe ein wahrer Meteorstein und trägt alle Kennzeichen eines solchen in ausgezeichnetem Grade an sich. Er hatte in dem Zustande, in welchem er sich bei seiner Auffindung befand, eine längliche Gestalt und zeigte schon gleich anfangs ein paar etwas beschmuzte Bruchflächen, woraus zu schliessen ist, dass er in der Luft zersprungen und mithin das Bruchstück eines grösseren Steins ist. Er wog, ehe Stücke von ihm abgeschlagen wurden, 2 Pfund 9 Loth. Im frischen Bruche hat er — und zwar vorzüglich an den weniger metallreichen Stellen — eine täuschende Aehnlichkeit mit den 1808 bei Stannern im südwestlichen Mähren herabgefallenen Meteorsteinen, und er enthält auch, wie diese, Einmengungen von Magnetkies, welche ausserdem nur noch von dem Meteorstein

von Juvenas mit Sicherheit bekannt sind. Die Grundmasse ist, wie bei den Steinen von Stannern, höchst feinkörnig und undeutlich doleritisch; ein lichte-blaulichgrauer Gemengtheil, welcher vorherrschend ist, und ein schmuzig-gelblichweisser, welcher wie eingesprengt erscheint, sind unter der Loupe wohl unterscheidbar, wenn auch stellenweise zusammenfliessend, daher der Bruch im Ganzen ein lichte-blaulichgraues, schwach gesprengeltes Ansehen hat. Augit- und Labrador- oder Feldspaththeilchen sind nicht mit Sicherheit erkennbar; doch scheint der graue Gemengtheil aufgelöster Augit zu sein, und die sehr kleinen weissen eingewachsenen Körner, welche zum Theil eine vollkommen kuglige Form besitzen, erinnern an Leucitkryställchen. Ein Unterschied zwischen dem Meteorstein von Seifersholz und den Steinen von Stannern besteht darin, dass diese kein oder nur stellenweise höchst fein eingesprengtes, kaum bemerkbares metallisches Eisen (Meteoreisen) enthalten, während dagegen der erstere ausserordentlich reich daran ist. Kleinere und grössere, zum Theil zackig hervorragende vollkommen geschmeidige Eisentheilchen, bis zu 2 Linien im Durchmesser, sind demselben in so grosser Menge eingemengt, dass die Bruchfläche an den meisten Stellen (denn die Einmengung ist nicht überall gleich reichlich) voll lichte-strahlgrauer metallisch glänzender kleiner Partien und Puncte erscheint. An der äussern Oberfläche des Steins sind diese Eisentheilchen schwärzlich angelaufen, aber an ihrer Geschmeidigkeit und dem starken Metallglanze, welcher beim Ritzen zum Vorschein kommt, sogleich zu erkennen. Die eingewachsenen Partien von Magnetkies sind dagegen viel sparsamer, aber grösser als die Eisentheilchen; sie erscheinen im Bruche theils sehr feinkörnig, theils von ausgezeichnet einfach-blättriger Structur. Wegen des starken Metallgehaltes zeigt der Seifersholzer Aërolith auch ein beträchtlich grösseres Gewicht als die Meteorsteine von Stannern, wiewohl die Grundmasse selbst als solche, ohne die Eisentheilchen, die sich aber nicht vollkommen davon trennen lassen, bei ihrer fast gänzlichen Uebereinstimmung mit den Steinen von Stannern, gewiss kein grösseres specif. Gewicht besitzt als die letzteren (nämlich ungefähr = 3,1 — 3,2). Ein kleiner Unterschied zwischen beiderlei Meteorsteinen liegt endlich noch darin, dass der schlesische Meteorit nur einen sehr schwa-

ıen, wenig glänzenden oder blos schimmernden, unrein grau-
›bschwarzen, durch hervorragende zackige Eisentheilchen
ıebenen Ueberzug mit nur sehr geringen undeutlichen Spuren
›n erhabenen Linien darbietet, da hingegen die Meteorsteine
›n Stannern mit einer deutlichen, von der übrigen Masse scharf
strennten Rinde bedeckt sind, welche sich durch eine reinere
ıd intensivere Schwärze, sehr lebhaften Fettglanz und ein
ıtlich ausgedrücktes regelmässiges Geäder auszeichnet.

Der in Rede stehende Meteorsteinfall ist um so mehr zu
eachten, da Erscheinungen dieser Art in Schlesien eine grosse
eltenheit sind, während man in den angrenzenden Ländern,
. Böhmen, Mähren und Ungarn, dergleichen mehrmals wahr-
genommen hat. Seit Jahrhunderten ist nur ein einziger Fall
ieser Art aus Schlesien aufgezeichnet, welcher am 6. März
1636 in der Gegend zwischen Sagan und dem Dorfe Dubrow
ich ereignet hat. (*Lucä, Schlesiens curiöse Denkwürdigkei-
ten etc. 1689. S. 2228.*) Der Steinfall vom 22. März dieses
Jahres ist also erst das zweite Beispiel eines solchen Ereignis-
ses in Schlesien, von welchem wir Kunde haben. Ein Feuer-
meteor ist zwar auch am 21. October 1805 bei Schweidnitz
gesehen worden; aber von Steinen, welche dabei herabgefallen
sein könnten, hat man nichts erfahren.

XXXIII.

Ueber die Anwendbarkeit des Wasserglases als ein Mittel, das Entbrennen feuerfangender Gegenstände zu verhüten.

(Bericht der Abtheilung für Chemie und Physik des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen. Aus den Mittheilungen dieses Vereins 1841. Erste Lieferung.)

Der hiesige Magistrat, durch einen ihm mitgetheilten Auf-
satz des Dr. Anthon über die Nützlichkeit des Wasserglases
ls ein Mittel, das Entbrennen feuerfangender Gegenstände
u verhindern, veranlasst, ersuchte den Verein um eine gut-
chtliche Aeusserung über den Gegenstand. Diess war die Ver-
ılassung zu nachstehenden Mittheilungen einiger Mitglieder
r Abtheilung für Chemie und Physik.

Herr Lüdersdorff bemerkte:

„Wiewohl das Wasserglas die Elemente zu einem kräftigen Schutzmittel gegen Entzündung zu enthalten scheint, so ist diess doch nicht der Fall. Bereits vor einigen Jahren fand ich Gelegenheit, dasselbe in dieser Beziehung zu prüfen, erhielt aber durchaus ungenügende Resultate, und zwar nicht allein in Hinsicht des Wasserglases als Schutzmittel, sondern hinsichtlich der Möglichkeit überhaupt, brennbare Gegenstände vor der Entzündung zu schützen. Alles beschränkt sich hierbei darauf, ein leichtes Entflammen oder Feuerfangen verbrennlicher Gegenstände zu verhindern, und das kann immer nur durch einen feuerfesten Ueberzug geschehen. Nun aber ist ein solcher Ueberzug nur bei rohem Holzwerk anzubringen, wie z. B. bei Balken, Sparren, Latten u. s. w.; bei Holzwerk in Zimmern ist keine Rede davon, denn der Ueberzug muss dick sein, sonst schützt er nicht. Woraus der Ueberzug besteht, ist gleichgültig; es schützt Wasserglas nicht mehr, als ein Anstrich von Kreide, Thon oder dergleichen, wenn es beiden nicht an der erforderlichen Dicke fehlt. Dabei hat Wasserglas den Nachtheil, dass es verwittert, was sich in feuchter Luft sogar bald durch eine weisse Efflorescenz, besonders bei Natron-Wasserglas, zu erkennen giebt. Jeder Ueberzug auf Holzwerk aber ist dem Abspringen ausgesetzt, und wenn auch nicht durch das gewöhnliche Trocknen und Werfen des Holzes, doch dann, wenn eine grössere oder geringere Wärme auf ihn einwirkt, also gerade dann, wenn er schützen soll. Eine Ausnahme hiervon machen fast allein die mit Oel bereiteten Anstriche; Oel gehört aber wieder zu den leicht entzündlichen Körpern, es muss daher wiederum seinerseits vor der Entflammung geschützt werden. Diess ist nach meinen Versuchen nicht unmöglich, ja das Oel wird der Entzündbarbeit sogar ganz entzogen, wenn man dem Anstrich Zinnchlorür (Zinnsalz) beimischt.

Da aber dergleichen Anstriche für feiner bearbeitetes Holzwerk, als Thüren, Fenster, Fussböden etc. unbrauchbar sind, so erstrecken sich meine Versuche auch auf ein Imprägniren derartigen Holzes mit unverbrennlichen Substanzen. Alaun, Vitriol, Pottasche und Natron würden hierzu billige Vehikel abgeben; allein die Beschaffenheit des Holzes, als eines mit Luft erfüllten Körpers, verhindert das Eindringen dieser Salze so

vollständig, dass nach 14tägigem Verweilen desselben in den Auflösungen die Entzündlichkeit ungefähr dieselbe war, wie vor der Operation. Die Salze waren noch nicht papierdick eingedrungen, doch etwas tiefer Pottasche und Natron. Besser erfolgte die Aufnahme, wenn das Holz mit den Auflösungen anhaltend gekocht wurde, wobei besonders die beiden letztgenannten tiefer eindrangen und nach dem Trocknen das Holz auch viel besser gegen Entzündung schützten, als die übrigen. Aber auch abgesehen davon, dass eine Kochanstalt für Thüren und Fenster mancherlei Hindernisse finden würde, sind Kali und Natron, als die eindringlichsten Mittel, kaum anzuwenden. Das erstere, als zerfliessliches Salz, würde unfehlbar das an sich schon schmiegsame Holz so lange in alle nur erdenkbare Krümmungen ziehen, bis das Kali als doppeltkohlensaures Salz die Deliquescenz verloren hätte. Eben so dürfte beim Natron die Neigung zur Efflorescenz hinreichend sein, dasselbe von dem vorstehenden Gebrauche auszuschliessen. — Wie tief übrigens aber auch diese Schutzmittel eingedrungen, oder wie dick der schützende Ueberzug aufgetragen sein mag, so verhindert eine solche Armirung doch nur bei schwachem Feuer das Entflammen; denn ist das Feuer einigermaassen intensiv, worunter ich keineswegs ein brennendes Haus verstehe, sondern nur die Flammen von einigen Scheiten Holz, so ist von keinem Schützen mehr die Rede.

Der Vollständigkeit halber mögen auch die Resultate meiner Versuche über die Armirung von Papiergeweben einen Platz finden. Anscheinend stand hier ein weiteres Feld offen, indem sich Gegenstände dieser Art jedenfalls sehr leicht mit feuerbeständigen Salzen mussten imprägniren lassen. Dem ist aber im Allgemeinen nicht so, denn die allermeisten solcher Salze vermehren sogar die Feuergefährlichkeit dieser Dinge. Einmal wird durch viele dieser Mittel nicht einmal die Entflammung verhindert, und zweitens bilden die meisten mit der Kohle des imprägnirten Gegenstandes einen Pyrophor, so dass, wenn sie sich auch nicht leicht entflammen lassen, doch der kleinste anhaftende Funke sich glimmend ausbreitet und das ganze Gewebe bis auf die letzte Spur wie Zunder verzehrt. Das Wasserglas, welches schon der Steifheit wegen, die es den Geweben ertheilt, hierzu ganz unanwendbar ist, gehört ne-

ben Alaun, Pottasche, Eisenvitriol, Borax u. s. w. in diese Kategorie, so dass die Wahl unter den anwendbaren Substanzen, von denen sich viele durch Feuchtigkeitsanziehung, durch Wirkung auf Farbe und Haltbarkeit der Gewebe schon vornweg der Benutzung entziehen, sehr beschränkt ist. Dem Zwecke am entsprechendsten fand ich indessen folgendes Mittel. Eine Auflösung von 1 Theil Borax in 6 Theilen kochendem Wasser wird mit so viel Salzsäure versetzt, dass die Auflösung in den bekannten eigenthümlichen Zustand kommt, in welchem sie alkalisch und sauer zugleich reagirt, doch muss die alkalische Reaction etwas vorwaltend sein. Der Flüssigkeit wird darauf eine Kleinigkeit Leim oder ein anderes Bindemittel beigegeben, und das zu präparirende Gewebe darin getränkt, so dass es vollständig durchzieht. Nach dem Trocknen entflammen sich so zubereitete Gewebe nicht mehr, auch werden sie durch diese Armirung eben nicht sehr steif.

Wiewohl auf diese Weise Zeuge ziemlich hinreichend gegen Entzündung geschützt werden können, so bin ich doch weit entfernt, das Präpariren unserer Kleidungsstoffe mit diesem oder irgend einem andern Mittel empfehlen zu wollen, da die mannigfachsten Berücksichtigungen hierbei in's Spiel kommen. Meine Versuche bezogen sich damals auf das Schützen von Decorationen, und für diesen Zweck ist die Sache ausführbar genug, um nicht lächerlich zu werden. Beiliegendes Papier und Leinwand stammen von jenen Versuchen her."

Interessant ist ein Mittheilung über Versuche in einem grössern Maassstabe, welche von dem Herrn Major From, als Ingenieur vom Platz, in der Festung Thorn vor 14 Jahren veranstaltet worden sind. Herr Staberoh theilte darüber Nachstehendes mit:

„Die Bekanntmachung des Prof. Fuchs im *Kastner'schen Archiv für gesammte Naturlehre B. V. S. 209. 385* interessirte mich gleich so sehr, dass ich nicht nur selbst einige Versuche im kleineren Maassstabe anstellte, sondern mich auch veranlasst fand, einen Auszug aus den Kastner'schen Mittheilungen in der Spener'schen Zeitung zu veröffentlichen, um dadurch das allgemeine Interesse für das Wasserglas, besonders aber das der Behörden dafür anzuregen. Die Folge davon war unter andern der Eingang des beigefügten Schrei-

bens, in welchem der Herr Hauptmann und Platz-Ingenieur From in Thorn mich mit den Resultaten einiger angestellten Versuche im grössern Maassstabe bekannt machte und meinen Rath über den fraglichen Gegenstand ansprach. Die ungünstigen Resultate dieser Versuche, denen ich nur Vertröstungen mit späteren Rathschlägen gegenüberstellen konnte, besonders aber die Besichtigung des Gebälks und Dachstuhls des Münchener Theaters (welches bekanntlich unter Fuchs's eigener Leitung mit Wasserglas überzogen wurde), überzeugten mich von der grossen Schwierigkeit eines *vollkommenen* Ueberzuges des Holzwerks eines Gebäudes mit diesem Präparat und gaben Veranlassung, die Meinung zu fassen, dass die Anwendung des Wasserglases wohl nie zu allgemeiner Anwendung gelangen dürfte."

Schreiben des Hauptmanns und Ingenieurs vom Platz, Herrn From, in Thorn.

Ew. Wohlgeboren haben in die Haude- und Spener'sche Zeitung einen Aufsatz über die Erfindung des Wasserglases und dessen Nutzbarkeit einrücken lassen, in welchem auch die Art der Anwendung desselben nach der Vorschrift des Erfinders, Herrn Professors Fuchs in München, angegeben war. Da diese Erfindung auch bei mir viel Interesse erregt hat, besonders in Bezug auf die Anwendung des Wasserglases als eines sichernden Ueberzuges gegen das rasche Verbrennen, welche bei vielen Gegenständen der hiesigen Festungsgebäude sehr wünschenswerth wäre, so habe ich verschiedene Versuche angestellt, und zwar mit Natron-Wasserglas, welches in der Schickler'schen Spiegelmanufactur in Neustadt a. d. Dosse fabricirt worden ist. Das Resultat derselben ist indessen bis jetzt nicht befriedigend ausgefallen, und da Ew. Wohlgeboren mit jener öffentlichen Bekanntmachung zugleich das gefällige Anerbieten verbanden, Ihre Erfahrungen und Ansichten über diesen Gegenstand Theilnehmenden fernerhin mitzutheilen, so bin ich so frei, Ihnen beikommend die Beschreibung der hier ausgeführten Versuche mit der ergebensten Bitte zu übersenden, mir gefälligst wissen zu lassen, ob vielleicht die Art der Anwendung hier den Zweck hat verfehlen lassen und ob vielleicht in dem von Ew. Wohlgeboren citirten Kastner'-

schen Archive detaillirtere Angaben vorhanden sind, die darüber eine nähere Auskunft geben.

Beschreibung der zu Thorn unternommenen Versuche über die Anwendung des Wasserglases als Holzanstrich zur Sicherung gegen das rasche Entzünden bei Feuersgefahr.

I. *Anstrich mit reinem Wasserglas.*

Es wurden zwei kleine Ziegelöfen von 12 Fuss Länge, 8 Fuss Breite, einschl. Schirm, und 9 Fuss Höhe gesetzt und über jeden ein leichtes Dach von Schwarten (die der Länge nach eingedeckt wurden) 15 Fuss lang, 10 F. breit, 3 Fuss im Forst über den Oefen hoch aufgeführt. Das eine Dach wurde in 6 Tagen, jeden Tag einmal, mit reinem Wasserglas, nach der in der Haude- und Spener'schen Zeitung mitgetheilten Vorschrift, angestrichen. Beide Oefen bekamen 4 Tage Schmauchfeuer, 1 Tag Streckfeuer und darauf Grossfeuer. Nachdem diess 2 Tage unterhalten war, kam es oben heraus, worauf das Feuer eine Nacht hindurch unterhalten wurde, um den folgenden Morgen zu einer bestimmten Stunde durch starkes Schüren die Dächer anzuzünden. Der Wasserglasanstrich war unterdessen durch die anhaltend starke Hitze an vielen Stellen gesprungen, doch nicht abgeplatzt. Als den folgenden Morgen beide Oefen zu gleicher Zeit stark geschürt wurden, spielte das Feuer bei dem Dache ohne Anstrich etwa 2 Minuten an dasselbe, ehe es sich entzündete, und bei dem Dache mit dem Anstrich nur 1 oder 2 Minuten länger bis zur Entzündung, worauf sie beide, ohne sichtbaren Unterschied, brannten und deshalb niedergerissen wurden. Der Anstrich hatte sich auf den Schwarten in grossen und kleinen Blasen zusammengezogen, die mit dem Finger leicht einzudrücken waren, ausserhalb aschgrau aussahen, innerhalb, von den mit abgerissenen verbrannten Holztheilen, schwarz.

II. *Anstrich mit Wasserglas und einer Beimischung von Thon.*

Es wurde das eine Ofendach wieder hergestellt und wiederum in 6 Tagen, jeden Tag einmal, angestrichen. Dem dritten, vierten und fünften Anstrich wurde jedesmal ¼ Quart trockener feingesiebter Thon beigemischt; der erste, zweite und sechste Anstrich bestanden aus reinem Wasserglas. — Da die Ziegel schon ziemlich gar gebrannt waren, so konnte diessmal das Grossfeuer ohne Weiteres heraufgetrieben werden und

es wurde eine Nacht hindurch unterhalten, so dass es gegen 5 Uhr Morgens sich oben zeigte. Um 6 Uhr wurde stark geschürt und die Flamme spielte hin und wieder an das Dach an, ohne jedoch zu zünden. Es wurde nun den ganzen Tag hindurch und auch die folgende Nacht mit dem Grossfeuer fortgefahren; die Flamme spielte stellenweise immer an das Dach an, ohne zu zünden. Endlich um 5 Uhr fasste eine Stelle Feuer, das aber nur sehr langsam sich vergrösserte, so dass in einer Viertelstunde erst eine Fläche von 9 Zoll Länge und 6 Zoll Breite in Flammen stand; so brannte es allmählig weiter bis gegen 8 Uhr, wo es aber immer noch in dem Zustande war, dass man es mit einigen Schaufeln Sand hätte auslöschen können, indem sichtbar das Feuer sich nur durch die äussere Holzfläche, die nicht angestrichen war, hat mittheilen können. Das Dach wurde nun niedergerissen. Das Wasserglas bildete wieder dergleichen Blasen wie vorher.

Zu gleicher Zeit mit diesem Ofendache war ein runder Schirm von Schwarten, von 5 Fuss Breite und 2 Fuss Höhe, der mit seinem Scheitel auf einem in die Erde gesetzten Pfahl von Kreuzholz, 5 Fuss hoch, ruhte, in eben derselben Art mit angestrichen. Es wurde zur gleichen Stunde, als das Feuer an das Ofendach anspielte, um den Pfahl ein möglichst heftiges Feuer von trocknem Holze gemacht. Nach 5 Minuten brannte der Pfahl an; das Feuer wurde weggerissen und der Pfahl verlöschte gleich wieder. Das Feuer wurde wieder herangebracht, der Pfahl brannte jetzt nach drei Minuten an, auch der Schirm an einigen Stellen; das Feuer wurde wieder weggerissen, die Spitze des Schirms brannte von aussen, und nachdem sie eine halbe Stunde geschwält hatte, verlöschte sie wieder.

III. *Anstrich mit Thon und Wasser.*

Um zu versuchen, ob das Gelingen des Versuches II in der Unverbrennlichkeit des Thons oder der des Wasserglases liege, wurde ein eben so construirtes Dach ganz in derselben Art, als früher mit Wasserglas, mit blossem Lehmwasser überstrichen und eben so, wie bei dem Ueberstrich mit Wasserglas, Feuer darunter gemacht. Diess so überstrichene Dach widerstand dem grossen Feuer des Ziegelofens 47 Stunden, also 24 Stunden länger, als die Mischung von Wasserglas und Thon.

Diese Versuche sprechen durchgehends nicht zum Vortheil der vorzüglichen Feuerfestigkeit des Wasserglases.

IV. *Ueber das Verhalten des Wasserglases an der Luft*

wurden an einigen Thüren des Thurms Nr. 16 des Garnisonlazareths Versuche mit Bleiweiss und Frankfurter Schwarz, so wie auch mit Kalk und Frankfurter Schwarz gemacht. Diese Mischungen halten sich aber sämmtlich nicht an der Luft, indem die Kieselerde in Gestalt kleiner Sandkörnchen abgerieben werden kann. Bei einer Mischung mit Leimwasser coagulirte die Flüssigkeit wie geronnene Milch, so dass die bisherigen Versuche in Betreff der Mischung mit Farben und des Verhaltens im Freien ebenfalls nicht gelungen sind.

V. *Die Kosten des Anstrichs mit Wasserglas*

und Farben lassen sich vorläufig auf einen Silbergroschen pro Quadratfuss annehmen, die Kosten des Oelanstrichs bei einmaligem Gründen und zweimaligem Ueberstreichen können hier durchschnittlich auf 1 Sgr. 10 Pf. für den Quadratfuss angenommen werden.

Da nun der Aufsatz des Herrn Dr. Anthon nichts mehr über das Wasserglas enthält, als was der Erfinder desselben, Herr Ober-Bergrath Fuchs, bereits vor 15 Jahren mittheilte, am wenigsten aber günstige Erfahrungen über dessen Nutzen als Ueberzug auf dem Holzwerk von Gebäuden bei Feuersgefahr, auf Grund von im Grossen angestellten Versuchen, so kann die Abtheilung ihr Gutachten nur dahin abgeben, dass sie wegen der verneinenden, oder wenigstens nicht genügenden Resultate der bisher damit angestellten Versuche es für den hiesigen Magistrat nicht rathsam hält, das Wasserglas in Anwendung zu setzen oder anzuempfehlen.

XXXIV.

·ntersuchungen über die Sauerstoffverbindungen des Chlors.

Von

MILLON.

(*Compt. rend. T. XII. p. 300.*)

1) Die Verbindung, welche man bisher mit dem Namen *utoxide de chlore* bezeichnete und welcher Gay-Lussac ; Formel ClO_4 zugeschrieben hat, ist bis zur Temperatur n + 20° eine wirkliche Flüssigkeit.

2) Man erhält die Verbindung unter dieser Formel in eim Zustande der Reinheit, der es verstattet, ihren Reactionen folgen und ihren wesentlichen Charakter festzuhalten.

3) In Berührung mit den Alkalien wandelt sie sich in chlorsau; und chlorigsaures Salz um, ganz wie sich salpetrige Salpeterıre NO_4 in salpetersaures und salpetrigsaures Salz umstellt:

$$2\,(ClO_4 + KO) = ClO_5\,KO + ClO_3\,KO,$$
$$2\,(NO_4 + KO) = NO_5\,KO + NO_3\,KO.$$

Es ist von nun an passend, den Namen *deutoxide de lore* in Unterchlorsäure umzuändern, was nicht nur mit der ısammensetzung des Körpers, sondern auch noch mit einer ız fundamentalen Reaction in Verbindung steht.

4) Die chlorigsauren Salze bestehen mit demselben Rechte e die salpetrigsauren und bilden eine neue Reihe von Salo, die eine hinreichende Beständigkeit zeigen, um ihre Säure Metalloxyde treten zu lassen und die letzteren Salze kry.llisirt zu erhalten.

5) Die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das Chlorıre Kali liefert kein eigenthümliches Gas, sondern ein Geınge von verschiedenen Producten, in denen man leicht eine)sse Menge Chlor und Unterchlorsäure unterscheiden kann.

6) Die mit dem Namen unterchlorige Säure bezeichnete ırbindung verhält sich mit Alkalien nicht wie eine Säure. ; lässt sie blos in eine Classe von Verbindungen treten, die ı Superoxyden und Chlorüren der Oxyde entsprechen. Sie rgrössert die Reihen, welche vom Wasserstoffsuperoxyd er-

öffnet sind, und zeigt so die Grösse und Wichtigkeit der Rolle, zu deren Ausfüllung in der Wissenschaft diese letztere Verbindung berufen ist.

XXXV.

Ueber die Wirkung von Salpetersäure auf chlor-, jod- und bromsaures Kali und Natron.

Von

F. PENNY.

(Athenäum Nr. 676. p. 798.)

Gegenwärtige Mittheilung enthält die Einzelheiten und Ergebnisse einiger Versuche, die in der Absicht unternommen wurden, eine weitere Bestätigung der Richtigkeit von des Verfassers Untersuchungen über Aequivalentzahlen zu erhalten. Diese Absicht ist ihm vereitelt worden, da die Einwirkung von Umständen begleitet ist, welche sie zu einem so delicaten Zweck als die Bestimmung von Aequivalentzahlen ist, unanwendbar machen. Jedoch sind die Resultate, die er erhalten hat, neu, und er hielt sie für hinreichend interessant, um der Aufmerksamkeit werth zu sein.

In der Absicht, die Wirkung der Salpetersäure auf chlorsaures Kali zu prüfen, wurde ein bekanntes Gewicht des Salzes in einer Retorte mit einer abgemessenen Quantität der Säure vermischt und das Gemenge in einem Sandbade erhitzt. Sobald es warm wurde, wurden Chlor und Sauerstoff im Zustande des Gemenges und nicht der Verbindung entwickelt, und das chlorsaure Salz verschwand langsam. Die Lösung wurde darnach bis zur Trockne abgedampft, und das rückständige Salz ergab sich als ein Gemenge von überchlorsaurem und salpetersaurem Kali, im Verhältniss von 3 Aequivalenten des letztern auf eins des erstern. Der Verfasser drückt die eintretende Reaction folgendermaassen aus:

$$4(K+Cl+O_6) \text{ und } 3(N+O_5)=(K+Cl+O_8)$$
$$\text{und } 3(K+N+O_6) \text{ und } Cl_3 \text{ und } O_{13}.$$

Die Wirkung von Salpetersäure auf chlorsaures Kali unterscheidet sich also von der der Schwefelsäure auf dasselbe Salz.

Durch Salpetersäure wird das Salz ruhig zersetzt und Chlor mit Sauerstoff unverbunden entwickelt, während durch Schwefelsäure diese Gase im Zustande der Verbindung entwickelt werden, indem sie die gefährlich explodirende Verbindung, die Chlorsäure, bilden. Salpetersäure ist daher zur Darstellung von überchlorsaurem Kali vorzuziehen, da mit derselben die Operation ohne diese heftigen Detonationen vor sich gehen kann, die mit Schwefelsäure so leicht eintreten. Die Wirkung der Salpetersäure auf chlorsaures Natron ist dieselbe wie auf chlorsaures Kali. Das frei gewordene Chlor und der Sauerstoff sind in einem Zustande des Gemenges, und jede 4 Atome des Salzes liefern 3 Atome des salpetersauren Salzes und 1 Atom des überchlorsauren. Das überchlorsaure Natron ist ein sehr lösliches Salz und krystallisirt in kleinen Rhomboëdern, es wird leicht durch Hitze zersetzt, aber unterliegt keiner Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure. Der Luft ausgesetzt, zerfliesst es. Die Wirkung der Salpetersäure auf ein jodsaures Salz ist sehr verschieden von der auf ein chlorsaures und wird sehr klar in dem besondern Falle des jodsauren Kali's. Wird jodsaures Kali einige Zeit mit einem grossen Ueberschusse von Salpetersäure gekocht, so wird es in Kali und Jodsäure zersetzt. Das Kali verbindet sich mit seiner proportionalen Quantität Salpetersäure und bildet salpetersaures Kali, und die Jodsäure wird von der Auflösung in kleinen harten und durchsichtigen Krystallen abgesetzt. Wird die saure Auflösung von Salpeter, welche die Jodsäure enthält, dann abgedampft, so findet eine Reaction statt. Die Jodsäure zersetzt die Hälfte des Salpeters, macht dessen Salpetersäure frei und verbindet sich mit dem Kali, um das doppeltjodsaure Salz zu bilden. Diese Umwandlung wird vollständig, wenn die Mischung trocken ist, und wenn alsdann die Hitze ihr entzogen wird, so erhält man ein entschiedenes Gemenge von doppeltjodsaurem und salpetersaurem Salze. Wird die Hitze fortgesetzt, so ereignet sich noch eine weitere Veränderung, die Jodsäure vertreibt die ganze Menge der Salpetersäure, die sich als salpetrige Säure entwickelt, und Sauerstoff und neutrales jodsaures Kali bleiben zurück. Setzt man zu diesem jodsauren Salze eine neue Quantität Salpetersäure, so werden dieselben Umwandlungen sich zeigen, mit Hülfe einer eigenen Regulation der Wärme. Durch die Behandlung des jodsauren Natrons mit Sal-

petersäure hat Herr Professor Penny ein doppeltjodsaures Natron erhalten, und durch Hinzufügung eines grossen Ueberschusses von Jodsäure zu einer Lösung des jodsauren Natrons, hat er ein dreifach-jodsaures Natron gefunden. Beide Salze enthalten kein Wasser. Er findet auch, dass Krystalle von jodsaurem Natron verschiedene Quantitäten Wasser, je nach der Stärke der Auflösung, aus der sie angeschossen sind, enthalten. Aus einer heissen und sehr gesättigten Lösung krystallisirt dieses Salz in nadelförmigen Bündeln, und diese Krystalle enthalten 2 Atome Wasser. Wenn die Lösung schwächer ist, so erhält man lange vierseitige Prismen, und diese enthalten 6 Atome Wasser; wenn eine Lösung von jodsaurem Natron verdampft wird, so setzen sich von selbst grosse unregelmässige Prismen ab, und diese enthalten 10 Atome Wasser. Der Luft ausgesetzt, effloresciren sie schleunigst und verlieren auf diese Weise 8 Atome Wasser. Die Wirkung der Salpetersäure auf bromsaures Kali wurde demnächst untersucht, und es ergab sich, dass sie sehr verschieden von der Wirkung dieser Säure auf chlor- und jodsaures Kali war. Weder überbromsaures noch doppeltbromsaures Salz wird erzeugt, sondern blos salpetersaures Kali. Die Salpetersäure macht die ganze Menge der Bromsäure frei, und diese wird im Augenblicke ihres Freiwerdens in ihre Bestandtheile, Brom und Sauerstoff, aufgelöst. Schliesslich bemerkt der Verfasser, dass die Wirkung der Salpetersäure auf diese 3 Classen von Salzen eine leichte Methode liefert, um sie von einander zu unterscheiden.

XXXVI.

Neue Verbindung von arseniger Säure und Schwefelsäure.

Von

Dr. SCHAFHAEUTL.

(Athenäum Nr. 674. p. 744.)

Diese wurde gewonnen aus dem Rauche, der von den Kupfer-Röstöfen bei Swansea in South-Wales entweicht. Die neue Verbindung war wiederum ein besonderer Fall, wo ein

rasserfreier krystallisirter Körper blos unter der Anwesenheit on Wasser sich ausschied, und ein beachtenswerther Beweis ir die unbegrenzte Anzahl verschiedener Verbindungsformen, elche selbst in der unorganischen Natur dadurch hervorgebracht erden können, dass man chemische Stoffe unter verschiedenen mständen mit einander in Berührung setzt. Die in South-Vales eingeschmolzenen Kupfererze waren grösstentheils Kup-rkies, gemischt mit Eisenkies (Schwefelkies) und Fahlerz *grey copper ore)* u. s. w., kurz eine Mischung, in welcher e Sulfüre von Kupfer, Eisen, Arsenik, Antimon, Kobalt, Nickel, ink und Zinn unwandelbar beisammen angetroffen werden. er Schwefel und das Arsenik entweichen aus diesen Erzen wäh-end des Röstens als schweflige und arsenige Säure, und man at gefunden, dass sie mehrere Meilen rings um die Kupfer-werke alle Vegetation zerstören, ohne auf das thierische Leben a Mindesten einen Einfluss zu äussern. Bringt man den ent-weichenden Rauch mit Wasserdampf in Berührung und treibt ihn urch brennende Holzkohle oder unterwirft ihn blos während er Berührung mit Wasserdampf einem starken Druck, so setzt ich die neue Verbindung an den kalten Wänden der Kammern, ie mit den Röstöfen in Verbindung stehen, in festem Aggre-gationszustande ab. Sie stellte sich in schönen krystallisirten Blättern oder Tafeln dar, die vielleicht zu derselben Classe ge-hören wie Wöhler's dimorphische Modification der Krystalle von arseniger Säure, deren regelmässige Gestalt dem Octaëder angehört. Es fand sich, dass sie in 100 Theilen aus

68,250	arseniger Säure,
27,643	Schwefelsäure,
3,029	Eisenoxydul,
0,420	Kupferoxyd,
0,656	Nickeloxyd bestanden.
99,998.	

Dieser Formel entsprechen:

51,741	Arsenikmetall,
11,095	Schwefel,
2,339	Eisen,
0,336	Kupfer,
0,516	Nickel,
33,971	Sauerstoff,
99,998.	

Diese Krystalle zogen mit grosser Heftigkeit und Wärmeentwickelung Nässe aus der Luft an und zerfrassen Thier- und Pflanzenstoffe eben so kräftig als concentrirte Schwefelsäure. Ihr Geschmack war rein, aber stark sauer, fast wie der der Schwefelsäure, und in Wasser aufgelöst, betrug der Rückstand von 100 Theilen dieser Krystalle nur 17,436. Die Gestalt der Krystalle wurde völlig beibehalten, nur wurde ihr Ansehn aus einem durchsichtigen in ein opakes verwandelt. Ihre chemische Zusammensetzung fand sich zu:

16,778 arsenige Säure,
0,656 Nickeloxyd.

Was das Wasser gelöst hatte, bestand aus:

51,472 arseniger Säure,
27,643 Schwefelsäure,
3,029 Eisenoxydul,
0,420 Kupferoxyd.

Eine der merkwürdigen Verwandlungen bei Bildung dieser Verbindung war die von schwefliger Säure in Schwefelsäure, wie auch die Gegenwart von Eisen, Kupfer und Nickel im Absatz von Gasen. Es scheint keine andere entschiedene Verbindung der arsenigen Säure mit einer andern Säure bekannt zu sein als die mit der organischen Weinsäure und der Paratartralsäure.

XXXVII.

Bereitung der wasserfreien Phosphorsäure.

Von

DELALANDE.

(Ann. d. Chim. et de Phys. Januar 1841. p. 117.)

Die Anwendung der wasserfreien Phosphorsäure bei den Untersuchungen der organischen Chemie ist so häufig geworden, dass es nicht ohne Interesse ist, ein bequemes Verfahren zu haben, um sie in grosser Menge zu bereiten.

In dem Laboratorium von Dumas erhielt man sie immer durch Verbrennen des Phosphors unter einer Glocke von zwölf

funfzehn Litern Rauminhalt. Diese wurde auf eine Porcelıplatte oder eine Glasplatte gestellt. In die Axe der Glocke llte man auf die Mitte der Platte einen irdenen Untersatz, orauf eine kleine Porcellanschale gesetzt wurde, in welcher e Verbrennung des Phosphors geschah. Die auf diese Weise zeugte Phosphorsäure fiel als Schnee auf die Glas- oder Porllanplatte, von der man sie leicht sammeln konnte.

Wenn der zuerst hinein gebrachte Phosphor fast verbrannt ar, hob man die Glocke auf und warf einige neue Stückchen die Schale. Die Operation konnte so mehrere Stunden fortgetzt werden und gab ziemlich grosse Mengen von fester Phoshorsäure.

Indessen gelangte, wegen der Nothwendigkeit, die Luft der locke von Zeit zu Zeit zu erneuern, einige Feuchtigkeit in dieelbe. Ich wollte diesen Uebelstand vermeiden und die Leitung er Operation bequemer machen. Diess ist der Zweck folgenden Apparates.

Dieser Apparat besteht aus einem grossen Ballon, welcher a zwei gegenüberstehenden Puncten mit zwei horizontalen Tubulaturen versehen ist. Die eine steht mit einer langen, mit Stücken von Chlorcalcium angefüllten Röhre in Verbindung, lie andre dagegen durch eine Röhre mit einer zweihalsigen Flasche. Auf dem einen Halse der letztern ist durch einen Thonkitt ein aufwärts gebogenes eisernes Zugrohr angebracht, welches am untern Theile ein rundes, mit einem Rande verseienes Blech trägt, durch welches das Zugrohr hindurchgeht. Auf dieses Blech stellt man einen weiten, mit vielen runden Löchern durchbohrten Blechcylinder. In den ringförmigen Raum zwischen den beiden Cylindern werden glühende Kohlen gemacht.

Bei dieser Einrichtung entsteht ein Zug, wodurch ein Strom rockner Luft in das Innere des Apparates geführt wird. Da ie Luft sich unaufhörlich erneuert, so ist es nicht nothwendig, ie Operation zu unterbrechen, um jedesmal die auf Kosten der ı den Gefässen befindlichen Luft erzeugte Phosphorsäure zu ammeln. Die Operation dauert daher immer fort und giebt ehr grosse Mengen von Phosphorsäure, ehe es nothwendig ird, mit derselben aufzuhören.

Der Phosphor wird in kleinen Stücken durch eine in den

Hals des Ballons eingesetzte Porcellanröhre hineingebracht, an der eine kleine Schale, ebenfalls von Porcellan, hängt. Man braucht blos das erste Stück Phosphor, das man hineinbringt, zu entzünden. Die, welche man nachher, je nach dem Maasse, dass die Flamme verlöscht, hineinwirft, entzünden sich während sie in die Schale fallen. Die Röhre wird nach jedem Hineinwerfen sorgfältig verkorkt.

Wenn man mit der Operation aufhören will, entfernt man die Röhren, verschliesst den Hals des Ballons, so wie die beiden Tubulaturen, und schüttelt den Ballon. Die an den Wänden in sehr leichten wolligen Flocken verbreitete Phosphorsäure sammelt sich auf dem Boden des Ballons. Sie zeigt alsdann dem Anscheine nach fast die Dichtigkeit der leichten Magnesia, deren Aussehen sie auch besitzt. Der Ballon wird mit Leichtigkeit geleert und die wasserfreie Phosphorsäure in gehörig zugestöpselte Flaschen gebracht.

In der Porcellanschale findet man immer rothes Phosphoroxyd. Die Menge desselben würde selbst sehr bedeutend sein, wenn der Querschnitt der Chlorcalciumröhre geringer als 0,03 M. auf einen Ballon von 8 Litern wäre.

XXXVIII.

Beobachtungen in Betreff des Atomgewichtes der Kohle und der Anwendung der Schwefelsäure zur Bestimmung des Wassers bei organischen Analysen).*

Von

J. PERSOZ.

(*Compt. rend. T. XII. p. 512.*)

Bei einer Verbrennung von 2,5 Gr. Zucker mit schwefelsaurem Quecksilber hätte ich, bei der Annahme des von Ber-

---

*) Die Methode des Herrn Persoz, bei den organischen Analysen sich statt des Kupferoxyds des schwefelsauren Quecksilberoxyds zu bedienen und die Menge des Wasserstoffes und Kohlenstoffes aus der gebildeten, gasförmig aufgefangenen Kohlensäure und schwefligen Säure zu bestimmen, zeichnet sich durch Originalität, aber nicht durch Zweckmässigkeit aus. Vgl. *Ann. de Chim. et de Phys. 1841. T. I. Cah. 2.* Persoz, *Introduction dans la Chimie moléculaire.* D. Red.

llus gegebenen Atomgewichtes der Kohle, 3,868 Liter schwef-
saures und kohlensaures Gas erhalten müssen, bei 0° und
76 Druck; bei Annahme des von Dumas gegebenen Atom-
wichtes hätte ich 3,912 Liter haben müssen, während mir
Erfahrung 3,919 gegeben hat.

Nimmt man die von Liebig gegebene Atomenformel des
ickers, die ich zu diesen Rechnungen benutzte, als genau
, so ist dieser Versuch einer Verbrennung von 2,5 Gr. Zucker,
n ich hier mittheile, ein Beweis mehr (wenn es nöthig ist,
ch andere Beweise beizubringen, als die, welche aus den ge-
uen und delicaten, von Dumas und Stass gemachten Ver-
chen hervorgehen) zu Gunsten der Nothwendigkeit, das Atom-
wicht der Kohle einer Reduction zu unterwerfen.

Die einzige Sache, die noch zu entscheiden steht und die
cht am wenigsten wichtig ist, ist die genaue Bestimmung
es Aequivalentes der Kohle. Darf man die von Dumas und
tass angegebene Zahl 75 annehmen, oder muss man noch
ne andere suchen? Mit dieser Frage beschäftige ich mich
en jetzt, und zu ihrer Lösung habe ich Versuche gemacht,
welche ich bald der Academie vorlegen werde. Für jetzt kann
ch ihr ankündigen, dass bei allen Verbrennungen, die ich ver-
mittelst schwefelsauren Quecksilbers anstellte, ich mehr Kohlen-
säure gefunden habe, als die Rechnung angab, wenn ich von
er Zahl 75 als dem Atomgewichte der Kohle ausging.

Indem ich nun der Ursache nachforschte, welche meine
Resultate in Widerspruch zu den von Dumas und Stass an-
gegebenen setzen könnte, konnte ich dieselbe nur in der Ver-
besserung finden, welche diese Gelehrten in der Weise des
Auffangens von Wasser bei Verbrennung der Kohle und or-
ganischer Körper anbringen wollten. Um die leisesten Spuren
on Kohlensäure oder Wasser aufzufangen und zu bestimmen,
ssen die Herren Dumas und Stass die Producte der Ver-
rennung durch eine Säule von Bimsstein, mit Schwefelsäure an-
efeuchtet, streichen. Die durch Berührung mit der Schwe-
lsäure vom Wasser befreite Kohlensäure wird dann durch
ne kaustische Kalilauge aufgefangen, um gewogen zu werden.

Da nun aus meinen Versuchen hervorgeht, dass bei der
emperatur von + 11° und bei dem Druck von 0,757 M. ein
olumen concentrirter Schwefelsäure genau ein Volumen Koh-

lensäuregas absorbirt, so sieht man daraus, dass die Anwendung von Schwefelsäure zur Bestimmung des Wassers bei organischen Analysen nur zu falschen Resultaten führen kann.

Herr Dumas legte der Academie einige Bemerkungen über den Gegenstand dieses Schreibens vor.

Es ist klar, dass Herr Persoz dahin gekommen ist, die Nothwendigkeit, dass man dem alten Atomgewichte der Kohle entsage, zu bestätigen, und dass er, so weit seine Verfahrungsweisen es erlauben, erkannt hat, wie genau das neue für die Praxis sei. Nun bleibt noch übrig zu wissen, ob vom speculativen Standpuncte aus man bei der runden Zahl 75 oder irgend einer andern stehen bleiben soll, und das entscheidet sein Versuch nicht. Wirklich, wenn Herr Persoz Zucker verbrennt und das Volumen der erhaltenen Gase misst, so muss er annehmen:

1) dass sein Zucker rein sei, und dass er sein Gewicht im luftleeren Raume genommen;

2) dass seine Glocke vollkommen gut graduirt ist;

3) dass der Coëfficient der Ausdehnung der Gase ganz genau bekannt ist, und dass er für die Temperatur seiner Gase wenigstens bis zu $^1/_4$ Grad einstehen kann;

4) dass das Mariotte'sche Gesetz auf kohlensaures und schwefligsaures Gas anwendbar ist (gegen die Versuche des Herrn Despretz), und dass der Druck, dem seine Gase unterworfen sind, bis zu einem Drittel Millimeter bekannt sei;

5) dass seine Gase absolut trocken sind;

6) dass die Dichtigkeit des kohlensauren und schwefligsauren Gases vollkommen bekannt sei, was wenigstens für die Kohlensäure nicht wahr ist. Inmitten aller dieser Schwierigkeiten ist man erstaunt, dass das angegebene Resultat nur um $^1/_{800}$ von dem abweicht, welches wir bei Versuchen erhielten, die sich von jedem fremdartig Gegebenen losmachten, da wir blos die Kohle wogen, verbrannten und dann die Kohlensäure wogen.

Wir können nicht zugeben, dass die Dazwischenkunft der Schwefelsäure einen Fehler hätte in unsere Versuche bringen können, denn wenn wir 4 oder 5 Cubikcentimeter einer in Bimsstein gedrungenen Schwefelsäure anwandten, um die Spuren von Wasser, die aus unseren Verbrennungen von Diamant oder Graphit hervorgehen konnten, aufzufangen, haben wir ge-

sehen, dass diese Säure nach dem Versuche genau dasselbe Gewicht bewahrte, welches sie früher hatte.

Diess Ergebniss ist leicht zu begreifen, denn wenn die Schwefelsäure zu Anfang ein wenig Kohlensäure auflösen kann, wie alle Flüssigkeiten, so unterlassen doch der Sauerstoff und die atmosphärische Luft, die wir hernach durch den Apparat treiben, nicht, dieselbe zu verdrängen.

Mit den von uns angegebenen Vorsichtsmaassregeln, die durch andere Gründe nicht abzuweisen sind, kann die Anwendung von Schwefelsäure keinen Irrthum in dem von Herrn Persoz angegebenen Sinne hervorrufen. Dieser gewandte Chemiker wird sich davon ohne Mühe überzeugen, wenn er unsere Versuche oder wenigstens einige unserer Analysen wiederholen will.

XXXIX.

Ueber Erhaltung der Fleischspeisen.

Von

GANNAL.

(Compt. rend. T. XII. p. 532.)

Welche auch die Substanz sei, die man zur Conservation des Fleisches anwendet, so wird man grosse Vortheile erlangen, wenn man sie durch Injection hineinschafft, anstatt sie, wie bei dem gewöhnlichen Verfahren des Einsalzens, durch ein Aufsaugen von aussen nach innen allmählig eindringen zu lassen. Dadurch wird man ausser dem Ersparniss an Zeit und Geld eine gleichförmige Vertheilung des conservirenden Stoffes erhalten, während durch Einweichen, besonders wo man mit grösseren Stücken arbeitet, die dem Aeussern zunächst liegenden Theile übersättigt werden müssen, bevor noch die inneren Theile genug von diesem Stoffe aufgenommen haben, um ihrer Zersetzung vorzubeugen.

Deshalb unterwarf Hr. Gannal diejenigen Stoffe einer Prüfung, welche man anstatt des gewöhnlichen Salzes anwenden könnte; er untersuchte die löslichen Thonerdesalze, welche alle die Eigenschaft haben, einem Auftreten der faulen Gäh-

rung in thierischen Stoffen entschieden vorzubeugen, von denen aber einige dem Fleische entweder schädliche Eigenschaften, oder einen unangenehmen Geschmack ertheilen würden. Keine dieser Unannehmlichkeiten zeigt sich nach Hrn. Gannal bei dem Chloraluminium.

Ich war, sagt er, theoretisch überzeugt, dass ein durch dieses Salz im reinen Zustande conservirtes Fleisch gar keinen Geschmack haben müsste, weil einerseits die zur Erhaltung angewandte Menge im Verhältniss sehr klein ist und weil ferner durch die auftretende Reaction nur eine kleine Menge von Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorcalcium sich bilden konnte, lauter Salze, welche wir täglich in unseren Speisen anwenden, in dem grauen Salze nämlich, das in unseren Küchen verbraucht wird. Was die Quantität Alaunerde betrifft, die in den animalischen Körper eingeführt und mit ihm verbunden wird, so ist die Menge derselben so unbedeutend, dass man sich daran nicht stossen darf.

Der Alaun wird in der Medicin gebraucht, und dieses Salz wirkt astringirend, aber in dem Falle ist die Thonerde mit einer Säure verbunden, während sie sich im Fleische nur als erdiges Pulver ohne Einwirkung auf die thierische Oekonomie vorfindet. In diesem Betreff kann man auch versichern, dass die Anwohner der Seineufer, welche das Wasser dieses Stromes wenigstens die Hälfte des Jahres hindurch trinken, täglich 10mal mehr Thonerde verschlucken als sie könnten, wenn sie für gewöhnlich Fleisch ässen, das nach meinem Verfahren zubereitet worden.

Versuche über den Grad von Concentration, den ich meiner Flüssigkeit geben müsste, um der Erhaltung des Fleisches sicher zu sein, ohne unnützer Weise eine zu grosse Menge Salz hineinzubringen, haben mir gezeigt, dass die passende Auflösung 10° Beaumé zeigen muss. Mithin genügt 1 Kilogramm Salz, wie es Hr. Guérin zubereitet, für 6 Liter Wasser. Man bedarf 9 oder 12 Liter dieser Flüssigkeit, um einen Ochsen zu conserviren, d. h. man gebraucht anderthalb bis 2 Kilogr. dieses Salzes.

Was die Handgriffe des Verfahrens betrifft, so sind diese sehr einfach; wenn das Thier durch einen Schlag vor den Kopf zu Boden geschlagen ist, öffnet man ihm die Kopfschlagader

und die *Jugularis* auf einer Seite, indem man einen Schnitt vom *Larynx* bis zu den beiden bezeichneten Gefässen macht; dann hebt man durch eine schnelle Bewegung das Messer, welches alle Theile durchschneidet und dem ganzen Blute abzulaufen gestattet.

Hat das Blut zu laufen aufgehört, so bringt man von oben nach unten in die Hauptader einen Heber, macht am obern Theile eine Unterbindung, um das Ablaufen der Flüssigkeit zu verhindern, unterbindet gleichfalls die beiden Oeffnungen der *Jugularis* und beginnt die Injection. Das zu dieser Operation passendste Instrument ist ein Schlauch von wasserdichtem Zeuge von 2 Meter Länge, 3 Centimeter Durchmesser unten und 4 bis 6 Centimeter oben, und dieser Schlauch muss an dem Heber befestigt sein, der aus Holz oder Horn gefertigt ist.

Sobald man bemerkt, dass das Thier gut injicirt worden ist, d. h. wenn von der einen Seite keine Flüssigkeit mehr eindringt und man von der andern Seite die unterbundenen Adern stark angeschwellt sieht, verschliesst man den Schlauch mit 2 Fingern und steigt mit einem leisen Druck längs der Säule nieder. Durch dieses Mittel kann man die Menge des Salzes im Innern des Thieres vermehren. Endlich unterbindet man unterhalb des Hebers und zieht ihn dann heraus. 20 Minuten nach dieser Operation zieht man dem Thiere die Haut ab, dann nimmt man es aus und zertheilt es darauf in gewöhnlicher Weise; man hat aber nicht mehr nöthig, die Knochen und den Talg hinweg zu nehmen wie beim Einsalzen.

Wenn das Thier gut ausgeblutet und die Injection gut geleitet worden ist, bemerkt man kaum, dass das Thier einer Zubereitung unterworfen worden; der einzige Theil, wo die Injection Spuren hinterlässt, sind die Lungen, welche welk und farblos geworden sind.

Wenn das Thier zertheilt und an die Luft gehängt worden ist, so lässt man das Fleisch in diesem Zustande so lange als nothwendig, um es abzukühlen, und die einzige nöthige Vorsicht ist, dass man das Hinzukommen von Fliegen vermeidet.

Das Fleisch, welches man aufbewahren will, fordert keine andere Vorbereitung; es genügt, wenn man dasselbe an einem trocknen und luftigen Orte aufbewahrt. Hat man die Absicht, das Fleisch länger als 14 Tage aufzubewahren, so muss man es in ein Bad legen, das aus einer Kochsalzlösung

von 10°B. und einer gleichen Quantität Chloraluminiumlösung besteht. Ist diese Waschung beendigt, so wendet man das Fleisch dazu an, wozu es bestimmt ist; soll es getrocknet werden, so wird es in eine Kammer gehängt, die mittelst eines heissen Luftstromes oder mit Holzrauch erwärmt wird, oder man hängt es in die freie Luft, doch muss man in diesem Falle Maassregeln gegen die Fliegen treffen.

Ist diess Fleisch getrocknet, so braucht man es nur in hermetisch verschlossene Tonnen zu packen und diese an einem trocknen Orte aufzubewahren.

Um das Fleisch zu gebrauchen, weicht man es 24 Stunden lang ein, und da es nicht gesalzen ist, so kann man dieses leicht in Seewasser thun.

Will man das Fleisch frisch erhalten, so schichtet man es in grosse Fässer, wie diess in den Pökelhäusern der Marine geschieht. Ist die Tonne voll, so verschliesst man sie und füllt sie mit Kochsalzlösung oder mit dem Gemenge, das vorhin zum Waschen diente, oder auch mit trocknem Kochsalz vollends. Alle 3 Mittel gaben mir gute Resultate.

Diese Lake trägt nur sehr wenig zur Erhaltung bei, aber sie verhindert die Vegetation des Schimmels.

Bei den von mir angestellten Versuchen wurde eine Tonne nach 3 Monaten geöffnet, um eine Schöpsenkeule herauszunehmen, welche gebraten, gegessen und von 12 Gästen vortrefflich gefunden wurde; da aber das Fass schlecht verschlossen gewesen war, war die Flüssigkeit der Lake ausgelaufen und das trocken zurückgebliebene Fleisch hatte sich mit Schimmel überzogen, ohne doch im Mindesten zersetzt worden zu sein.

XL.

Ueber das Effloresciren der Mauern und ähnliche Erscheinungen.

Von

KUHLMANN.

(*Compt. rend. T. XII. p. 332.*)

Wenn es wahr ist, dass sich unter vielen Umständen Efflorescirungen von salpetersaurem Kali oder Ammoniak bilden,

so steht es nicht weniger fest, dass unter noch viel mehr Umständen sich auf der Oberfläche der Mauern Efflorescenzen bilden, welche von kohlen- oder schwefelsaurem Natron herrühren, und dass neugebaute, aus mit Mörtel verbundenen Steinen oder Ziegeln aufgerichtete Mauern ausserdem kaustisches oder kohlensaures Kali ausschwitzen, die Chlorkalium oder Chlornatrium enthalten.

Die Hauptquelle dieser Kali- oder Natronsalze findet sich in dem Kalk, der zu dem Baue gedient hat; eine grosse Anzahl von Kalksteinen enthalten nämlich Chlorkalium und Chlornatrium und besonders Silicate der Alkalien, welche unter dem Einflusse des kohlensauren oder des durch Brennen des Steines entstehenden kaustischen Kalkes das Entstehen von kaustischem oder kohlensaurem Kali und Natron bewirken können. Ich halte es auch für möglich, dass eine dem Gay-Lussit analoge Verbindung von kohlensaurem Kali und Natron mit Kalk in den Kalksteinen vorkomme, ohne jedoch dieser Meinung grosse Wichtigkeit beizulegen.

Die Quantität der Salze der Alkalien, die sich in den Kalksteinen findet, ist veränderlich, denn es giebt solche, welche mir durch Brennen keine Spur von Alkali geliefert haben.

Die Anwesenheit der kaustischen oder kohlensauren Alkalien im Kalk erklärt das Vorkommen von fertig gebildetem Salpeter in der Lauge der Salpetersieder, wie auch das Entstehen von Salpeterefflorescenzen.

Die mächtig alkalische Wirkung des zuerst bereiteten Kalkwassers deutet auf Ursachen, die von den durch Hrn. Descroizilles angegebenen abweichen; das aus dem Kalk selbst gezogene Kali oder Natron verursachen dieselbe. Diese Alkalinität kann bei vielen industriellen Arbeiten sehr schädlich werden, und es ist von Bedeutung, dass man darauf bei Bereitung des Kalkwassers, welches als Reagens dient, Rücksicht nimmt, wenn man diese Quelle von Irrthümern bei analytischen Untersuchungen vermeiden will. Bei der Runkelrübenzuckerfabrication, wo man zur Abklärung sehr viel Kalk gebraucht, muss die Anwesenheit von Kali oder Natron in noch so geringer Menge einen verderblichen Einfluss auf die letzten Operationen äussern, wo die Flüssigkeiten zu einem gewissen Grade von Concentration gelangen.

Ich glaube, dass der Zusatz von etwas Chlorcalcium in die Concentrationskessel oft nützliche Resultate geben würde, durch Umwandlung des kohlensauren Alkali in Chlorkalium oder Chlornatrium, deren Wirkung auf den Zucker fast Null ist.

Die Anwesenheit veränderlicher Quantitäten von Kali- oder Natronsalzen in der Kreide ist ohne Zweifel von Einfluss auf die Gegenwart dieser Salze in den Pflanzen, besonders wenn wir annehmen, dass in den Kalksteinen Kali und Natron als Chlorüre oder Silicate sich vorfinden, welche beide fähig sind, durch Liegen an der Luft oder Berührung mit der Kreide sich langsam zu zersetzen.

Die Untersuchung der Efflorescenzen an den Mauern und der Ursachen, denen man sie zuschreiben muss, führte mich auf eine Untersuchung der Steinkohlen in Betreff der Salztheile, die man mit ihnen verbunden findet.

Ich habe gefunden, dass die Steinkohle oft von einer grossen Menge Kalk durchdrungen ist, der sich in veränderlichen Verhältnissen mit kohlensaurer Magnesia verbunden findet.

In der Folge prüfte ich die Efflorescenzen, die auf der Oberfläche der Steinkohlen entstehen, und bemerkte, dass ausser schwefelsaurem Eisenoxydul, das aus der Zersetzung der Kiese entspringt, sich in vielen Steinkohlen Efflorescenzen bilden, die aus fast reinem, selten mit kohlensaurem Natron vermengtem, aber stets kalifreiem schwefelsaurem Natron bestehen.

In diesen Efflorescenzen habe ich auch die Anwesenheit einer kleinen Menge Kobalt gefunden, die, unter diesen Umständen ziemlich ungewöhnlich, eine in geologischer Hinsicht interessante Beobachtung bietet.

Die Bildung von schwefelsaurem Natron schrieb ich der Zersetzung der Kiese in Gegenwart der alkalischen Verbindung zu, welche letztere das Natron enthält und, so lange sie mit der Kohle gemengt bleibt, in Wasser unlöslich ist, aber durch Calcination ein in Wasser auflösliches kohlensaures Natron liefert.

Eine andere Beobachtung, welche die Aufmerksamkeit der Geologen zu fesseln verdient, ist die, dass sich das Natronsalz nur da bildet, wo sich in den festen Steinkohlenlagern eine Kohle findet, die dem Ansehen nach der Holzkohle ganz ähnlich ist. Die Anwesenheit von Natron mit Ausschluss des Kali in diesen Theilen der Steinkohle wird gleichfalls nicht ohne

deutung für diejenigen Gelehrten sein, welche den Steinkohbildungen einen organischen Ursprung zuschreiben.

XLI.
Künstliche Marmorbeizung.

(Athenäum No. 686. pag. 1012.)

Diese Kunst wurde von den Alten ausgeübt und ist von osimus beschrieben; neuerdings macht sie wieder bedeutende rtschritte in Verona. Die Resultate sind folgende: Eine Lösng von salpetersaurem Silberoxyd durchdringt den Marmor id ertheilt ihm eine tiefrothe Farbe. Eine Lösung von saltersaurem Goldoxyd dringt weniger tief und ertheilt eine schöne rpurne Veilchenfarbe. Grünspan dringt bis zur Tiefe einer nie in den Marmor ein und giebt eine schöne grüne Farbe, ne Auflösung von Drachenblut giebt eine schönrothe und Gumi-Guttae eine gelbe Färbung. Um diese beiden Farben anzunden, ist es nöthig, den Marmor mit Bimsstein zu poliren, die ummiharze in Alkohol zu lösen und mit einem kameelhaarenen nsel aufzutragen. Die aus Hölzern, wie Brasil- und Campche-Holz, gewonnenen Färbemittel dringen tief in den Marr. Die Farbe von Cochenille mit wenig Alaun giebt ein hönes Scharlach, ähnlich dem des afrikanischen Marmors. instliches Operment, in Ammoniak gelöst, giebt eine lebhaft lbe Farbe; wird Grünspan mit weissem Wachs gekocht, das menge auf den Marmor gebracht und dann nach der Abihlung heruntergeschabt, so wird man finden, dass es fünf nien tief gedrungen ist und eine schöne Smaragdfarbe erugt hat. Wünscht man, die verschiedenen Farben in einer ufeinanderfolge anzuwenden, so sind einige Vorsichtsmaassreln nöthig. Die mit Weingeist und Terpentinöl bereiteten Färmittel müssen auf den heissen Marmor gebracht werden, aber rachenblut und Gummi-Guttae finden ihre Anwendung auf kaltem larmor. Zu diesem Ende ist es nöthig, sie in Alkohol zu sen und die Gummiguttaelösung zuerst anzuwenden. Diese, elche klar ist, wird bald trübe und giebt einen gelben Nieder-

schlag. Die von dem Farbstoff bedeckten Theile des Marmors müssen alsdann erwärmt werden, indem man in halben Zolles Abstand eine rothglühende Eisenplatte oder einen Behälter mit Holzkohlen darüberhin bewegt. Dann darf man abkühlen und muss das Eisen wieder über die Theile bringen, wo die Farbe nicht durchgedrungen ist. Ist die gelbe Farbe eingesogen, muss eine Drachenblutlösung in derselben Weise angewandt werden, und wenn der Marmor heiss gemacht ist, muss man die anderen vegetabilen Farben aufthun. Die zuletzt anzuwendenden Farben sind die mit Wachs verbundenen. Diese müssen mit grosser Vorsicht angewandt werden, weil der kleinste Ueberschuss von Hitze verursacht, dass sie tiefer dringen als nöthig ist, was sie weniger passend für zarte Arbeiten macht. Während der Operation sollte man gelegentlich kaltes Wasser darauf giessen.

XLII.

Steinölquelle.

Ungefähr vor 10 Jahren, als man nahe bei Burkeville in Kentucki nach Salzsoole bohrte und schon durch einen festen Felsen von 200 Fuss Tiefe gedrungen war, wurde eine Quelle von reinem Oel getroffen, das mehr als 12 Fuss über die Oberfläche der Erde emporsprang. Obgleich sie nach der Ausladung der ersten 5 Minuten, während welcher sie nach einem Ueberschlag 75 Gallonen in der Minute auswarf, an Quantität etwas nachliess, so fuhr sie doch noch verschiedene Tage nach einander zu fliessen fort. Da die Quelle am Rande und nahe bei der Mündung eines kleinen Wassers war, das sich in den Cumberlandfluss ergoss, so fand das Oel seinen Weg bald dahin und bedeckte lange Zeit seine Oberfläche. Einige Leute unterhalb legten einen Brand daran, als plötzlich die Fläche des Stromes aufflackerte, die Flammen, auf die höchsten Klippen drangen und die Gipfel der längsten Bäume versengten. Es brennt frei und giebt eine Flamme, so leuchtend wie von Gas. Seine Eigenschaften waren damals noch unbekannt, aber eine Quantität wurde auf Fässer geschlagen, wovon jedoch das Meiste heraussträufelte. Es ist so durchdringend, dass es schwer in einem hölzernen Gefäss zu halten ist, und entwickelt so viel Gas, dass

häufig die Bouteillen, wenn sie gefüllt und fest verkorkt werden, zerspringen. Der Luft ausgesetzt, nimmt es eine grünliche Farbe an. Es ist äusserst flüchtig, hat einen starken stechenden und unbeschreiblichen Geruch und schmeckt dem Kern der Pechtanne sehr gleich. Eine kurze Zeit nach der Entdekkung floss eine geringe Quantität des Oeles, während man das Salzwasser pumpte, was die Meinung hervorrief, es könne immer durch Pumpen heraufgeschafft werden; aber alle folgenden Versuche, es anders als durch freiwilligen Ausfluss zu erhalten, sind fehlgeschlagen. Zwei solche Ausströmungen haben innerhalb der beiden letzten Jahre stattgefunden. Die letzte begann am 4. des verflossenen Juli und fuhr ungefähr 6 Wochen fort, in welchem Zeitraume ungefähr 20 Fässer mit Oel erhalten wurden. Das Oel und das Salzwasser, mit welchem es unveränderlich während dieser Ausströmungen verbunden ist, werden durch das Gas gegen 200 Fuss hoch in der Pumpe aufgetrieben, und von da fliessen sie durch die Oeffnung in einen bedeckten Trog, wo das Wasser sehr bald sich absondert und an den Boden setzt, während das Oel leicht von der Oberfläche abgehoben wird. Ein rumpelndes Geräusch, ähnlich einem fernen Donner, begleitet unveränderlich das Ausfliessen des Oeles, während das Gas, welches dann jeden Tag am Ende der Pumpe sichtbar wird, die etwa vorbeigehenden Fremden zu der Frage veranlasst, ob die Quelle brenne.

(Silliman's Journ.)

XLIII.

Neue galvanische Säule.

(Aus den Gött. gel. Anzeigen, Nr. 81. d. 24. Mai 1841.)

Der königl. Gesellschaft der Wissenschaften theilten die Professoren Wöhler und Weber von einer Entdeckung, welche Hr. Prof. Poggendorff in der Zusammensetzung galvanischer Säulen gemacht und der königl. Academie der Wissenschaften zu Berlin am 29. April d. J. vorgelegt hat, eine Anzeige nebst einigen Bemerkungen mit.

Es ist bekannt, dass man zur Hervorbringung der grössten galvanischen Wirkungen sich nicht mehr so unbequemer rie-

senmässiger Apparate zu bedienen braucht wie früher, sondern dass man in der neuesten Zeit gelernt hat, mit kleinen und bequemen Apparaten dieselben Wirkungen zu erhalten. Am meisten leistet in dieser Art eine Kette nach Angabe des Hrn. Grove's, wo kleine Thonzellen, deren Wände sich mit Flüssigkeit durchziehen, mit gewöhnlicher Salpetersäure gefüllt und mit verdünnter Schwefelsäure äusserlich umgeben werden. In erstere Flüssigkeit werden Platinplatten, in letztere amalgamirte Zinkplatten getaucht, und mit starken Kupferdrähten die nöthigen Verbindungen hergestellt. (S. *Poggend. Ann. 1839. Bd. XLVIII. S. 300. 1840. Bd. XLIX. S. 511.*) Die Kostspieligkeit der Platinplatten beschränkte bisher den Gebrauch dieser sonst so kräftigen und bequemen Säulen; daher wird es denen, welche aus diesem Grunde sich dieselben nicht verschaffen konnten, angenehm sein, zu erfahren, wie Hr. Prof. Poggendorff *Eisenplatten* statt Platinplatten mit fast gleichem Erfolge in Anwendung gebracht hat.

„Jetzt beschäftigen mich," schreibt Hr. Prof. Poggendorff vom 1. Mai d. J., „die Ketten mit zwei Flüssigkeiten, die offenbar die grösste Aufmerksamkeit verdienen und noch so wenig studirt sind. Ich habe gegen 50 solche Ketten dargestellt und gefunden, dass sie fast alle den unschätzbaren Vortheil gewähren, einen constanten Strom zu geben, so dass man also genaue Messungen machen kann.... Nur eins von praktischem Nutzen will ich Dir mittheilen, dass man nämlich in der Grove'schen Säule das theure Platin sehr wohl durch Eisen, Stahl oder Gusseisen ersetzen kann, sobald man statt der gewöhnlichen Salpetersäure *concentrirte rauchende Säure (acidum nitricum fumans)* nimmt. Man kann diese rauchende Säure sogar mit Vortheil mit $1\frac{1}{4}$ Th. gewöhnlicher Salpetersäure verdünnen, oder so weit, dass das Eisen noch nicht angegriffen wird. Letzteres ist nothwendig; nimmt man die Säure zu dünn, so wird das Eisen mit grosser Heftigkeit angegriffen. In der Säure von angegebener Concentration bleibt das Eisen so blank wie das Platin. Hier die Elemente der besagten Ketten für rauchende concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure mit 4 Th. Wasser. Das Zink war amalgamirt.

	Elektromotorische Kraft.	Widerstand.
Zink / Platin	100,00	13,120
Zink / Eisen	78,62	11,275
Zink / Stahl	86,99	12,927
Zink / Gusseisen	89,63	12,913.

Vom Widerstand kommen hier 4,36 (Zoll Neusilberdraht n 1/8 Lin. Durchmesser) auf den Schliessungsdraht.

Du siehst also, bei *gleicher* Plattengrösse kann man 9/10 r Wirkung der Grove'schen Säule mit Eisen erlangen. Das hlende Zehntheil ist leicht durch Vergrösserung der Platten ersetzen. Uebrigens ist der *Strom* eben so *constant* als bei r Grove'schen Säule."

Auf obige Mittheilung wurden von den Herren Wöhler d Weber sogleich einige Versuche zur Bestätigung ange- llt, bei denen sich zugleich das merkwürdige Resultat ergab, ss ein sehr starker Strom selbst dann entsteht, wenn man sses Eisen in *beide* Flüssigkeiten taucht, indem man auch die verdünnte Schwefelsäure getauchte amalgamirte Zinkplatte it einer Eisenplatte vertauscht. Diese letztere Platte, weil sie cht amalgamirt werden kann, wurde zwar von der Schwe- säure unter schwacher Entwickelung von Wasserstoffgas an- griffen, was aber die Wirkung nicht störte; vielmehr ergab ch, dass auch diese Kette in ihrer Wirkung eben so constant ie die Grove'sche war. Es ist diese, *blos aus Eisen* und vei Flüssigkeiten zusammengesetzte Kette, welche so kräftige Virkungen giebt, für die Theorie der Säule im Allgemeinen id für die Erforschung der galvanischen Eigenschaften des isens im Besondern von Interesse. Zwar sind schon häufig etten zusammengestellt worden, bei denen zwei gleichartige letalle mit zwei ungleichartigen Flüssigkeiten combinirt wur- en, z. B. von Becquerel und de la Rive, wovon Fech- er im *Repertorium der Experimentalphysik S. 454 f.* ein Ver- eichniss giebt; es scheint aber blos die Existenz und Richtung es Stromes Interesse erregt zu haben, die weitere Benutzung

und Untersuchung aber durch die Schwäche und Unbeständigkeit der Wirkung verhindert worden zu sein. Eine so starke und constante Wirkung wie die beschriebene, wodurch diese Art von Ketten wirklich brauchbar und nützlich und einer genauen Untersuchung fähig werden, ist neu und verdient besondere Beachtung. Zwei Paare, wo jede Platte etwa nur 3 Quadratzoll Oberfläche hatte, brachten dünne Platindrähte zum Glühen und genügten zur lebhaften Zersetzung des Wassers. Gewiss verdient dieser Gegenstand weiter verfolgt zu werden, wenn nicht Hr. Prof. Poggendorff vielleicht schon seine viel umfassende Untersuchung auch hierauf erstreckt hat.

Die schwache Entwickelung von Wasserstoffgas an den in die verdünnte Schwefelsäure getauchten Eisenplatten kann übrigens leicht vermieden werden, wenn man *verzinntes Eisenblech* anwendet, welches in dieser Beziehung denselben Dienst wie amalgamirtes Zink leistet; es scheint dem letztern sogar vorzuziehen zu sein, weil es dünn und haltbar ist, während das Zink durch Quecksilber brüchig wird und einen Theil seines Amalgams leicht verliert, welches als graues Pulver die Oberfläche der Platte bedeckt oder in der Säure sich absetzt, wodurch die Wirkung der Säule geschwächt wird.

XLIV.

Ueber eine Vervollkommnung des galvanoplastischen Verfahrens.

Von

OSANN.

Zu den vielen trefflichen Aufsätzen, welche in Ihrem Journal über Galvanoplastik niedergelegt worden sind, erlauben Sie mir, eine Anzeige hinzuzufügen, welche einen neuen Fortschritt in dieser Kunst darthut.

Es ist dem Leser dieser Zeitschrift hinlänglich bekannt, auf welche Weise der hydro-elektrische Strom angewandt worden ist, um Gegenstände mit Kupfer zu überziehen und treue Copien ihrer Erhabenheiten und Vertiefungen anzufertigen. Bei diesem Verfahren, bei welchem der elektrische Strom von einer

ferplatte durch ein aufgelöstes Kupfersalz zu dem zu überfernden Gegenstand geführt wird, wird in demselben Verzisse Kupfer von der Platte durch die Säure des Salzes aufst, in welchem Kupfer an dem Gegenstande abgesetzt wird. bisherigen Versuche waren darauf gerichtet, die Kunst, gleichen Abdrücke zu verfertigen, zu vervollkommnen. — r Verf. dieses ist es gelungen, ein Verfahren aufzufinden, ches nicht blos als eine Vervollkommnung des bisherigen betrachten ist, sondern zugleich eine ganz neue Perspective iesem technischen Theile der Elektricitätslehre eröffnet. Man ı dieses Verfahren als eine Umkehrung des bisherigen bebten. Anstatt dass bei diesem eine Form durch Ueberführ von Kupfertheilchen gebildet wird, wird sie bei jenem h Hinwegführung derselben hervorgebracht. In einem cyrischen Glase werden zwei Kupferplatten vertical und parin geringem Abstande von einander aufgehängt; nachdem der einen, welche dazu bestimmt ist, den elektrischen Strom ie Flüssigkeit überzuführen, mit einer in Wasser unauflösen Tinte eine Zeichnung aufgetragen worden ist. Hierauf l das Glas mit einer Auflösung von Kupfervitriol gefüllt beide Platten mit einem Elektromotor in leitende Verbindung etzt. Indem nun der elektrische Strom von der einen Platte andern durch die Flüssigkeit hindurchgeht, wird von allen Stellen, welche nicht mit Tinte überzogen sind, Kupfer aufist und zu der gegenüber hängenden Platte geführt. Man t leicht ein, wie, je nachdem die Zeichnung beschaffen war, erhabene oder vertiefte Form in Kupfer hervorgebracht d. Bis jetzt habe ich diess Verfahren benutzt, um Münzen erhabene Schrift und Zeichnungen hervorzubringen, so wie Zeichnungen auf Kupfer entstehen zu lassen, welche wie zschnitte zu Abdrücken benutzt werden können. Die in der hdruckerei des Hrn. Thein genommenen Abzüge von auf e Weise präparirten Kupferplatten haben vollkommen den vartungen entsprochen.

XLV.

Analyse des Wassers aus dem artesischen Brunnen von Grenelle.

(Brief von Payen an Arago.)

(*Compt. rend. Mars 1841. p. 577.*)

Von dem Augenblicke an, wo das Wasser der neuen Quelle zu Grenelle reichlich aus dem Boden von Paris strömte, beschäftigte diess schöne Ergebniss so vieler und so anhaltender Versuche alle Freunde der Wissenschaften und ihrer nützlichen Anwendungen auf das Lebhafteste.

In der Absicht, den Thatsachen bei diesem glücklichen Ereigniss einige Bemerkungen hinzuzufügen, beeilte ich mich, das Wasser von Grenelle zu analysiren und der billigen Ungeduld der Leute durch Angabe des Nutzens zu genügen, den es in den Hauptanwendungen des Hauswesens gewähren kann.

Ich nahm wahr, dass diess Wasser einen geringeren Rückstand lässt als das reinste Flusswasser, ein Resultat, das mit dem des Hrn. Pelouze ganz übereinstimmt.

Das Wesen der im Wasser von Grenelle aufgelösten Stoffe ist aus verschiedenen Gesichtspuncten der Aufmerksamkeit werth. Hier folgt die Zusammensetzung des Wassers, wie sie sich ergab, nachdem es durch das Filter von den suspendirten Stoffen befreit war.

In 100,00 Theilen enthält diess Wasser:

kohlensauren Kalk	6,80
kohlensaure Magnesia	1,42
doppelt-kohlensaures Kali	2,96
schwefelsaures Kali	1,20
Chlorkalium	1,09
Kieselsäure	0,57
gelbe Substanz	0,02
stickstoffhaltige organische Bestandtheile	0,24
	14,30.

Vergleicht man diese Zusammensetzung mit der des Seinewassers, so zeigt sich, dass das Wasser von Grenelle ungefähr halb so viel Kalksalze enthält und keinen schwefelsauren Kalk mitführt, welche Verbindung für die meisten Anwendungen am allerschädlichsten ist. So würde das Wasser von Grenelle denn auch weniger Kruste in den Kesseln ablagern, nimmt

die Seife besser auf, wird nicht, wie jenes, durch Kochen trübe, giebt mit verschiedenen Reagentien viel weniger voluminöse Niederschläge, besonders mit salpetersaurem Silber und Chlorbaryum, ferner mit phosphorsaurem, kaustischem und oxalsaurem Ammoniak, und würde so bei einer Menge von Anwendungen und bei der Bereitung verschiedener chemischer Producte den Vorzug verdienen.

Das Vorhandensein von Kalisalzen, besonders von kohlensaurem, welches die anderen hervorbringt, ist der Aufmerksamkeit der Geologen würdig und erklärt leicht die Abwesenheit des schwefelsauren Kalkes.

Auf 100 Liter enthält das Wasser, wie es im Moment des Aufsprudelns aufgefangen wurde, 1,80 Liter Gas, die zusammengesetzt sind aus 0,15 Kohlensäure und 16,5 Luft, in welcher Sauerstoff und Stickstoff sich verhalten wie 22 : 78.

Die Anwesenheit von Kieselsäure im Wasser von Grenelle ist bemerkenswerth, nicht so sehr als Ausnahme, denn vielmehr als Ausgangspunct einer Beobachtung über die *allgemeine* Verbreitung dieser Thatsache.

Ich hatte Gelegenheit, sie auch im Verlauf meiner Beobachtungen über die chemische Zusammensetzung des Pflanzen- und besonders des Blattgewebes wahrzunehmen, dessen Häute fast alle voll von Kieselsäure sind; daraus schien mir hervorzugehen, dass, um eine so ausgebreitete Erscheinung hervorzurufen, nothwendig die meisten natürlichen Gewässer Kieselsäure aufgelöst haben müssten. Ich beschäftigte mich nun damit, diese Hypothese zu bewahrheiten, und machte mit dem Wasser von Grenelle meinen Anfang. Seither habe ich nun gesehen, dass das Seinewasser beinahe dieselben Mengen von Kieselsäure enthält. Zeigt sich diess Phänomen als ganz allgemein, so wird es zur Erklärung verschiedener Kieselbildungen, besonders der *Spiculae* in den Spongillen, dienen. Die Zusammensetzung des Wassers von Grenelle hat seit den ersten Tagen des Aufspringens wenig variirt; in verschiedenen Zwischenräumen analysirt, hat es etwas weniger doppelt-kohlensaures Kali gegeben; die Verminderung ging von 4 auf 2,96 p.C., betrug also ungefähr 1/4. Das Gasvolumen nahm auch ein wenig ab, und zwar im Verhältniss von 0,022 zu 0,018; ohne Zweifel geschah diess in Folge der allmähligen Erwär-

mung der Röhrenwände; übrigens ist die Absorption der äussern Luft und des Sauerstoffes in grösseren Mengen sehr schleunig.

Die gelbe, in so geringer Menge im Wasser beobachtete Substanz hat sich bei 4 Analysen ganz beständig vorkommend gezeigt, und zwar mit denselben Eigenschaften, der Löslichkeit in Wasser, wasserfreiem und verdünntem Alkohol und Aether. Ich sende Ihnen das Ergebniss einer der Analysen.

Ich bemerkte auch im Seinewasser die Anwesenheit einer eben so gelb gefärbten, aber weniger löslichen Substanz; diess Wasser enthält viel grössere Mengen organischer Stoffe, wenigstens in Paris. Es liess nach seiner Verdampfung und der Trocknung des Rückstandes im luftleeren Raume und in der Kälte 18,5 für 100,00, d. h. ungefähr 30 p. C. mehr als das Wasser von Grenelle.

XLVI.

Literarische Nachweisungen.

Ann. der Chem. u. Pharm. Von Wöhler u. Liebig. April.

Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtalin. Von de Marignac.
Ueber die Naphtalinsäure und ein bei ihrer Darstellung entstehendes flüchtiges Product. Von Demselben.
Ueber die Darstellung und Bildung des Blutlaugensalzes. Von J. Liebig.
Ueber die Bleichsalze. Von Detmer.
Ueber Salpeterbildung, Inkrustation der Dampfkessel, Theorie des Bleichens, Bildung von Cyanüren. Von Kuhlmann.
Methode zur Darstellung von Harnstoff. Von J. Liebig.
Analyse des Wurmsamenöles.

Repertorium der Pharm. Von Buchner. Bd. XXIII. H. 2.

Ueber die Eigenschaften der Chinasäure. Von Wackenroder.
Darstellung der Molybdänsäure aus molybdänsaurem Bleioxyd.

Archiv der Pharm. Von Brandes und Wackenroder. 1841. Februar.

Chem. Untersuchung der Hopfensprossen. Von Leroy.
Zur Analyse des Blutes. Von Dr. F. Simon.
Beitrag zur Kenntniss der Meconsäure. Von Wackenroder.
Ueber Kupferoxyd-Ammoniaktartrat. Von Du Menil.

Dasselbe. März.

Zur Kenntniss der rohen Kaffeebohne. Von Bolle.
Untersuchung einer sehr wohlfeilen (mit Leim verfälschten) Seife. Von Geiseler.

XLVII.

Ueber die ätherischen Oele.

Von

GERHARDT und CAHOURS.

(Ann. de Chim. et de Phys. Jan. 1841. p. 60.)

Erste Abhandlung.

Unter dem Namen der ätherischen Oele begreift man in der hemie alle zugleich neutrale, flüchtige und wohlriechende Sub-anzen, welche sich bei der Vegetation erzeugen oder die an durch die Reaction gewisser Pflanzenstoffe künstlich berei-t. Diese Benennung, welche durchaus nicht wissenschaftlich t, wird ohne Unterschied auf durchaus nicht zusammengehö-ige natürliche und künstliche Körper angewandt. Sie begreift ine ungeheure Menge von Verbindungen, deren Wichtigkeit on Tag zu Tage zunimmt, je nachdem die Fortschritte der Vissenschaft gestatten, tiefer in ihre Natur einzugehen.

Bis jetzt sind die ätherischen Oele nur der Gegenstand ei-r sehr geringen Anzahl von Untersuchungen gewesen, und os einige derselben sind einer gründlichen Untersuchung un-rworfen worden. Diess hängt vorzüglich von den Schwie-gkeiten ab, welche ihre Reinigung verursacht. Wirklich kennt an nur sehr wenige, welche im krystallisirten Zustande er-lten werden. Sie sind meistens alle flüssig und bestehen aus menngen von 2 und selbst 3 eigenthümlichen Stoffen, welche an nur selten durch Destillation bei verschiedenen Tempera-ren abzuscheiden vermag.

Wir haben eine Reihe von Untersuchungen über diese asse von Körpern unternommen und sind gleich im An-nge unserer Arbeit so glücklich gewesen, ein sehr einfaches erfahren aufzufinden, um die beiden verschiedenartigen Stoffe, s denen eine grosse Anzahl ätherischer Oele besteht, im Zu-nde der Reinheit abzuscheiden. Dieses Verfahren bietet, ohne i allen Körpern desselben Ursprunges ohne Unterschied an-wandt werden zu können, dessenungeachtet in vielen Fäl-n einen gewissen Vortheil dar, und wir glauben nicht uns zu en, wenn wir schon im voraus einen vollständigen Erfolg i Untersuchungen derselben Art zusichern, wie die sind, wel-e den Gegenstand dieser Abhandlung ausmachen.

Mehrere Chemiker haben bereits dargethan, dass die ätherischen Oele, welche sich auf natürliche Weise in den Pflanzen erzeugen und die man blos durch Destillation aus ihnen erhält, Gemenge eines sauerstoffhaltigen Oeles und eines Kohlenwasserstoffes in veränderlichen Verhältnissen sind. Zuweilen ist das sauerstoffhaltige Oel krystallisirt, während der damit verbundene Stoff flüssig ist. In diesem Falle gelingt die Abscheidung des erstern leicht. Diess ist aber nicht mit dem Kohlenwasserstoffe der Fall, den man beständig mit einer gewissen Menge von dem andern Product verunreinigt erhält. Uebrigens sind die Schwierigkeiten allgemein bekannt, welche sich bei diesen Darstellungen darbieten.

Da das sauerstoffhaltige Oel immer weit weniger flüchtig ist als der damit verbundene Kohlenwasserstoff, wenigstens scheinen alle Thatsachen diess zu beweisen, so ist es leicht, das erstere abzuscheiden, indem man das rohe Oel bei 20 oder 30° unter seinem Siedepuncte destillirt. Wird diese Operation ziemlich lange fortgesetzt, so geht der ganze Kohlenwasserstoff, mit einer grossen Menge sauerstoffhaltigen Oeles beladen, über und letzteres bleibt als Rückstand in der Retorte, indem es ein wenig Harz zurückhält, wovon es durch eine neue Rectification leicht gereinigt werden kann. Der Kohlenwasserstoff kann aber nicht leicht von dem oxydirten Oele ohne Anwendung eines chemischen Agens befreit werden. Mit welcher Sorgfalt er auch rectificirt wird, so gelingt es doch niemals, ihn in gehöriger Reinheit zu erhalten. Wenigstens schlugen alle unsere Bemühungen bei dieser Art von Versuchen beständig fehl. Es kam daher darauf an, einen Körper aufzufinden, der, mit dem Gemenge der beiden Flüssigkeiten zusammengebracht, das sauerstoffhaltige Oel zurückhielt und den Kohlenwasserstoff unverändert entweichen liess. Nun erfüllte schmelzendes Kali diesen Zweck vollständig. Es ist uns in allen Fällen von grösstem Nutzen gewesen, und sein Nutzen beschränkt sich ohne Zweifel nicht darauf.

Die Anwendung des schmelzenden Kali's hat uns selbst in den Stand gesetzt, das Dasein zweier eigenthümlichen Stoffe in mehreren Oelen zu erkennen, unter denen das Oel des römischen Kümmels (*Cuminum Cyminum*), das des Baldrians (*Valeriana officinalis*) und das der römischen Camille (*Anthemis*

nobilis) besonders unsere Aufmerksamkeit auf sich gezogen haben.

Diese drei Oele enthalten jedes ein sauerstoffhaltiges Oel, welches durch das Kali in eine Säure umgewandelt wird, und einen Kohlenwasserstoff, auf den das Kali keine Wirkung äussert. Das römische Kümmelöl giebt in diesem Falle eine neue, wohl charakterisirte Säure. Das Baldrianöl und das römische Camillenöl geben Valeriansäure, dieselbe, welche Trommsdorf und Ettling aus der Wurzel des Baldrians und die Dumas und Stass künstlich aus dem Fuselöle der Kartoffeln bereitet haben. Das römische Camillenöl und das Baldrianöl enthalten daher einen gemeinschaftlichen Stoff, sie unterscheiden sich aber durch den Kohlenwasserstoff von einander. Der des Baldrianöles wandelt sich unter dem Einflusse der atmosphärischen Luft oder oxydirender Reagentien in Campher *) um. Der Kohlenwasserstoff des römischen Camillenöles zeigt andere Reactionen.

Wir wollen jetzt die Resultate bekannt machen, auf die uns die Untersuchung des römischen Kümmelöles geleitet hat. Unsere Untersuchungen über die beiden anderen ätherischen Oele sind weit genug vorgerückt, um bald folgen zu können.

Römisches Kümmelöl.

Das im Handel vorkommende römische Kümmelöl wird aus den Körnern des römischen Kümmels *(Cuminum Cyminum)* durch blosse Destillation mit Wasser ausgezogen. Es wird auf diese Weise in ziemlich reichlicher Menge erhalten und zeigt einen sehr widrigen Kümmelgeruch. Sein Geschmack ist ausserordentlich scharf, wie der aller ätherischen Oele, und reizt den Gaumen. Es besitzt gewöhnlich eine gelbe Farbe, welche um so dunkler ist, je länger das Oel dem Zutritte der Luft ausgesetzt war. Diese Färbung rührt von der Anwesenheit eines Harzes her, das sich durch die Wirkung des Sauerstoffes auf einen der Bestandtheile des Oeles bildet.

*) Der Kohlenwasserstoff des Baldrianöles ist das wahre Camphogen $C_{20}H_{32}$. Seine Umwandlung in Campher erfolgt so schnell, dass es unmöglich ist, ihn aufzubewahren, ohne dass er sich verändert.

Die Wirkung der Luft bewirkt gleichfalls in dem Oele die Bildung einer eigenthümlichen Säure, die wir weiter unten beschreiben wollen und welche die Ursache ist, dass das Lakmuspapier durch dieses Oel ein wenig geröthet wird.

Der Siedepunct des römischen Kümmelöles ist durchaus nicht constant. Es fängt gegen 170° zu sieden an, das Thermometer steigt aber schnell bis über 230°. Diese Temperaturveränderungen beweisen, dass es kein gleichartiges Product ist.

Um uns von dieser Thatsache noch mehr zu überzeugen, analysirten wir die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Producte der Destillation des zuvor über Chlorcalcium getrockneten Oeles. Folgendes sind die Resultate der Verbrennung mit Kupferoxyd.

I. 0,300 Gr., bei 175° destillirt, gaben 0,971 Kohlensäure und 0,293 Wasser.

II. 0,325 Gr., bei 0,190° destillirt, gaben 1,046 Kohlensäure und 0,318 Wasser.

III. 0,348 Gr., bei 200° destillirt, gaben 1,110 Kohlensäure und 0,337 Wasser.

IV. 0,400 Gr., zwischen 205 und 210° destillirt, gaben 1,272 Kohlensäure und 0,368 Wasser.

V. 0,500 Gr., bei 5° in einem Strome von Kohlensäure destillirt und mit chlorsaurem Kali verbrannt, gaben 1,576 Kohlensäure und 0,471 Wasser.

Diese Resultate leiten auf folgende Zahlen:

	I. bei 175°.	II. bei 190°.	III. bei 200°.	IV. bei 210°.	V. bei 225°.
Kohlenstoff	88,27	87,77	86,98	86,72	85,88
Wasserstoff	10,85	10,87	10,76	10,22	10,46
Sauerstoff	0,88	1,36	2,26	3,06	3,66
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Aus dieser Tabelle erhellt, dass die der Analyse unterworfene Substanz sich um so sauerstoffhaltiger zeigte, je höher die Temperatur war, bei der sie gesammelt wurde.

Unsere ersten Versuche, bei deren Berechnung wir das von Berzelius bestimmte Atomgewicht des Kohlenstoffes zu Grunde legten, führten uns in Irrthum, indem sie uns die Zusammensetzung eines Kohlenwasserstoffes gaben, und ohne die Untersuchungen von Dumas und Stass würden wir kaum den

Schlüssel zu den Anomalien gefunden haben, welche wir zu bemerken glaubten.

Die Wirkung des schmelzenden Kali's auf das römische Kümmelöl zerstreute endlich die Zweifel, die durch unsere ersten Versuche bei uns veranlasst wurden, mehr, als alle Analysen. Ein einziger, sehr einfacher Versuch klärte uns über seine wahre Natur auf. In der That, sobald man ein wenig Aetzkali in einer Retorte schmilzt, durch deren Tubulus eine kleine ausgezogene Röhre geht, so dass sie die Flüssigkeit, die man hineinbringen will, hindurchgehen lässt, so wird jeder Tropfen Oel beim Zusammentreffen mit dem Alkali fest, während zugleich ein farbloses Oel von Citronengeruch sich in dem Recipienten der Retorte verdichtet. Dieses Oel, welches nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, wie sich aus der Analyse ergab, präexistirt in dem Oele, denn man erhält mehr oder weniger davon, und man erhält sogar keins, je nachdem man die ersteren, die mittleren oder die letzteren durch die Destillation des Oeles erhaltenen Portionen dieser Behandlung unterwirft.

Der vom Kali zurückgehaltene sauerstoffhaltige Stoff bildet den Ausgangspunct einer Reihe sehr interessanter Verbindungen, welche eine grosse Analogie mit denen haben, auf welche die Untersuchung des Bittermandelöles in den letzteren Jahren geleitet hat. Wir wollen ihn *Cuminol* nennen.

Den diesen Stoff begleitenden Kohlenwasserstoff, welcher ungefähr den dritten Theil von dem Gewichte des Oeles ausmacht, wollen wir unter dem Namen *Cymen* beschreiben.

Wir haben uns gleichfalls überzeugt, dass das römische Kümmelöl in den Körnern präexistirt und dass es nicht, wie das Senföl und Bittermandelöl, das Resultat der Wirkung des Wassers auf gewisse Bestandtheile des Samens ist. Die Samenhaut scheint der Sitz dieses ätherischen Oeles zu sein, wenigstens besitzt das Innere des Kornes nicht den reizenden und scharfen Geschmack der Hülse.

Wir behandelten römischen Kümmel, wie er im Handel zu haben war, in der Wärme mit wasserfreiem Alkohol. Der erhaltene Aufguss besass den widrigen Geruch des Oeles in einem hohen Grade. Nachdem wir ihn in einer Retorte abgedampft hatten, um den Ueberschuss von Alkohol daraus zu entfernen, setzten wir Wasser zu, wodurch er sogleich unter

Abscheidung einer merklichen Menge von ätherischem Oele getrübt wurde.

Es ist zu bemerken, dass das Oel von den Körnern des gemeinen Kümmels (*Carum Carvi*) keinen der so eben erwähnten beiden Stoffe enthält, obwohl dieselben von einer Pflanze herkommen, die zu derselben Familie gehört wie die, aus der dieselben erhalten werden *).

1. Theil.

Cuminol, sauerstoffhaltiger Stoff des römischen Kümmelöls.

Um sich diesen Körper im Zustande vollkommener Reinheit zu verschaffen, destillirt man das Oel in einem bis zu 200° erhitzten Oelbade. Das schon bei 165° siedende Cymen geht ganz in den Recipienten über, indem es einen grossen Theil des Cuminols mit sich fortreisst, das man durch eine neue Destillation nicht völlig davon abscheiden kann. Der Rückstand enthält nur Cuminol, wenn die Operation gehörig geleitet und die Temperatur die ganze Zeit hindurch auf dem angegebenen Grade erhalten worden war. Man destillirt es schnell in einem Strome von Kohlensäure und sammelt das Product in einer gehörig verschlossenen Flasche. Die Veränderlichkeit des Cuminols macht diese Vorsichtsmaassregeln unerlässlich.

Das Product, über Chlorcalcium getrocknet und mit Kupferoxyd **) verbrannt, gab folgende Resultate:

I. 0,350 Gr. gaben 1,036 Kohlensäure und 0,270 Wasser.

II. 0,451 Gr. von einer andern Bereitung gaben 1,340 Kohlensäure und 0,341 Wasser.

III. 0,502 Gr. gaben 1,490 Kohlensäure und 0,380 Wasser.

Diess macht in 100 Theilen;

---

*) Während des Druckes dieser Abhandlung kam uns eine Bemerkung von Völkel (*Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. XXXV. S. 308*) zu Gesicht, wodurch diese Thatsache völlig bestätigt wird. Das Oel des gemeinen Kümmels enthält zwei eigenthümliche Oele, die der Verfasser nicht zu trennen vermochte. Das flüchtigste scheint ein Kohlenwasserstoff zu sein.

**) Fast bei allen unseren Analysen haben wir die Verbrennung vollständig dadurch bewirkt, dass wir vermittelst einiger Grammen von chlorsaurem Kali, welche in das Ende der Verbrennungsröhre gebracht worden waren, einen Strom von Sauerstoff entwickelten.

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	80,72	81,02	80,94
Wasserstoff	8,55	8,40	8,41
Sauerstoff	10,73	10,58	10,65
	100,00	100,00	100,00.

Folgendes sind die nach der Formel $C_{20}H_{24}O_2$ berechne-
n Resultate:

C_{20} =	1500,0	81,08
H_{24} =	150,0	8,11
O_2 =	200,0	10,81
	1850,0	100,00.

Um diese Zusammensetzung zu controliren, suchten wir
s Dichtigkeit von dem Dampfe des Cuminols auf. Folgendes
nd die Resultate dieses Versuches:

wichtsüberschuss des mit Dampf angefüllten Ballons	0,860 Gr.
mperatur des Dampfes	254°
mperatur der Luft	15°
ftdruck	745 Mm.
uminhalt des Ballons	332 Cb. C.
rückbleibende Luft	0

chtigkeit des Dampfes = 5,24.

Die Rechnung würde geben:

$$C_{20} = 16,520$$
$$H_{24} = 1,651$$
$$O_2 = 2,205$$
$$\frac{20,376}{4} = 5,094.$$

Die durch den Versuch gefundene Zahl ist etwas zu hoch,
konnte aber nicht anders sein, da sich die Substanz bei ho-
r Temperatur etwas verändert.

Das Cuminol ist eine farblose oder etwas gelbliche Flüs-
gkeit von einem sehr starken und anhaltenden Kümmelgeruch
d von einem scharfen und brennenden Geschmack. Es macht
f dem Papier, wie alle ätherische Oele, Flecken. Sein Sie-
epunct ist bei 220°.

Gegen den Zutritt der Luft geschützt, geht es, ohne sich
u verändern, über, besonders wenn man schnell zu Werke
eht. Erhält man es aber beim Luftzutritte lange im Sieden,

so färbt es sich, indem es sich zum Theil verharzt. Zugleich wird es sauer.

Es zieht den Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur an und wird, besonders bei Anwesenheit von Feuchtigkeit, sauer.

Die Umwandlung des Cuminols in eine eigenthümliche Säure, der wir den Namen Cuminsäure geben, erfolgt weit schneller, wenn man zugleich eine Basis anwendet, mit der sich diese Säure verbinden kann. Wenn man z. B. Cuminol mit einer Kaliauflösung kocht, oder noch besser, wenn man es tropfenweise auf schmelzendes Kali fallen lässt, so verwandelt es sich augenblicklich in cuminsaures Kali. Bei der Bildung dieses Körpers entwickelt sich zugleich Wasserstoff.

Ein Gemenge von doppelt-chromsaurem Kali und concentrirter Schwefelsäure wandelt das Cuminol gleichfalls in Cuminsäure um.

Feuchtes Chlor leistet dieselbe Wirkung. Im trocknen Zustande erzeugt es ein durch Substitution von demselben Typus abgeleitetes Product, welches sich durch die Wirkung des Wassers gleichfalls in Cuminsäure umwandeln kann.

Endlich verhält sich die Salpetersäure auf eine ähnliche Weise, je nach dem Grade ihrer Concentration und nach der Temperatur, bei der die Operation vorgenommen wird. So bilden sich, wenn man rauchende Säure anwendet, welche man nur tropfenweise zusetzt, indem man alle Erhitzung vermeidet und jedesmal wartet, bis die braune Färbung des Gemenges verschwunden ist, nach einiger Zeit, nachdem das Gemenge sich selbst überlassen worden war, völlig weisse Krystalle von Cuminsäure. In der Hitze dagegen erhält man, selbst mit einer Säure von geringerer Concentration, eine grosse Menge Harz, so wie eine eigenthümliche Säure, welche stickstoffhaltig zu sein und zu der Cuminsäure in demselben Verhältnisse zu stehen scheint, welches zwischen der Benzoësäure und der Nitrobenzinsäure von Mulder besteht.

Brom verhält sich zum Cuminol auf dieselbe Weise wie das Chlor.

Concentrirte Schwefelsäure theilt ihm eine dunkelrothe Farbe mit. Beim Zusetzen von Wasser zu dem Gemenge scheidet sich eine klebrige Masse von schmuziger Farbe ab. Es gelang uns

nicht, bei Anwendung von Nordhäuser Schwefelsäure und indem wir jede Temperaturerhöhung vermieden, eine Weinsäure von der Art derjenigen zu bereiten, welche Mitscherlich mit Bittermandelöl erhielt. Das Cuminol löste sich völlig auf, aber das Wasser schied aus dem Gemenge eine braune und theerartige Masse ab. Dieser Charakter, so wie die Leichtigkeit, mit der das Cuminol in eine Säure übergeht, reicht hin, um es von dem Cymen und vielen anderen analogen Stoffen zu unterscheiden.

Beim Abdampfen eines Gemenges von Chlorwasserstoffsäure und Cuminol erhält man als Rückstand ein Gemenge von Harz und Cuminsäure.

Trocknes Ammoniak, mit Cuminol eine gewisse Zeit zusammengebracht, erzeugt einen weissen Körper, den wir noch nicht hinreichend untersucht haben. Wahrscheinlich schliesst sich dieses Product den so interessanten Verbindungen an, welche Laurent mit dem Bittermandelöl und dem Zimmtöl erhalten und die er Benzhydramid *) und Cinnhydramid **) genannt hat.

Endlich wollen wir, um das Verzeichniss der Charaktere des Cuminöls zu schliessen, noch erwähnen, dass es unter dem Einflusse des Cyankaliums ein Product gegeben hat, welches wahrscheinlich dem Benzoïn von Robiquet und Boutron-Charlard ***) analog ist. Die Bereitung dieses neuen Körpers ist gewissen Bedingungen unterworfen, die wir noch nicht gehörig untersucht haben, und es ist uns selbst begegnet, indem wir es wieder zu erzeugen suchten, negative Resultate zu erhalten, obwohl es uns das erste Mal völlig gelungen war. Wir wollen diesen Punct später aufklären.

Cuminsäure.

Dieser Körper bildet sich, wie wir bereits erwähnt haben, in vielen Fällen durch die Oxydation des Cuminols.

---

*) *Ann. de Chim. et de Phys. LXVI. 181.*

**) *Compt. rendus hebdomadaires des séances de l'Académie, X. 531.*

***) *Ann. de Chim. et de Phys. XLIV. 352.*

Die beste Art, sie zu bereiten, besteht darin, dass man Kali in einer Retorte schmilzt, in deren Tubulus eine kleine ausgezogene Röhre befestigt ist. Wenn das Alkali im Fluss ist, so bringt man das Kümmelöl tropfenweise hinein. Dieses wird sogleich fest. Jeder Tropfen, wenn er mit dem Kali zusammentrifft, wird roth und bald nachher weiss, wenn das Oel rein ist. Das Cymen wird nicht angegriffen und geht über.

Diese Umwandlung des Cuminols erfolgt so schnell, dass man leicht 1 Kilogr. Cuminsäure in weniger als einer Stunde bereiten kann, besonders wenn man das Cymen nicht sammeln will, denn alsdann kann man ohne Nachtheil die Operation in einer Schale vornehmen, wodurch dieselbe beträchtlich abgekürzt wird. Wenn alles Oel zersetzt ist, löst man die Masse in Wasser auf, entfernt vermittelst einer Pipette die geringe Menge Cymen, welche sich nicht verflüchtigt hat und über der Flüssigkeit steht. Nachher setzt man einen geringen Ueberschuss von Salpetersäure zu, wodurch die ganze Cuminsäure in weissen oder gelblichen Flocken, je nach der Reinheit des angewandten Oeles, gefällt wird. Man bringt den Niederschlag auf ein Filter und erwärmt ihn nach gehörigem Waschen in einer Schale. Auf diese Weise kommt die Säure in Fluss und verliert fast alles anhängende Wasser. Beim Erkalten gerinnt sie, und das Wasser kann leicht davon abgegossen werden. Wenn man nicht reines Cuminol angewandt hat, so enthält das Product immer ein wenig Harz. Um es in diesem Falle zu reinigen, braucht man es nur zu destilliren und es in Alkohol krystallisiren zu lassen.

Die auf diese Weise bereitete Cuminsäure zeigt sich in Gestalt prismatischer, vollkommen weisser Tafeln von seltener Schönheit. Ihr Geschmack ist ganz sauer, und ihr Geruch, obwohl schwach, erinnert an den der Wanzen.

Sie kommt bei 92° in Fluss und schwimmt auf siedendem Wasser als ein farbloses Oel, welches beim Erkalten gerinnt. Ihr Siedepunct ist über 250°, aber die Säure verflüchtigt sich weit unter dieser Temperatur, wenn man sie mit Wasser kocht. Ihr Dampf ist sauer und erstickend.

Sie lässt sich leicht und ohne sich zu verändern sublimiren, indem sie prächtige Nadeln giebt, welche oft mehr als 1 Zoll lang sind, wenn die Operation langsam geleitet wurde.

Folgendes sind die Resultate von der Verbrennung dieses Körpers:

I. 0,400 Gr. Säure gaben beim Sublimiren 1,072 Kohlensäure und 0,272 Wasser.

II. 0,400 Gr. in Alkohol krystallisirte Säure von einer andern Bereitung gaben 0,271 Wasser und 1,073 Kohlensäure.

III. 0,600 Gr. sublimirte Säure gaben 0,403 Wasser.

Diese Zahlen, in 100 Th. ausgedrückt, leiten auf folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	73,09	73,15	—
Wasserstoff	7,55	7,52	7,46
Sauerstoff	19,36	19,33	—
	100,00	100,00.	

Die sublimirte und die in Alkohol krystallisirte Säure zeigen daher dieselbe Zusammensetzung.

Die Formel $C_{20}H_{24}O_4$ giebt:

C_{20} =	1500,0	73,17
H_{24} =	150,0	7,32
O_4 =	400,0	19,51
	2050,0	100,00.

Man sieht, dass der Versuch völlig mit dieser Formel übereinstimmt.

Bei der Vergleichung der Zusammensetzung der Cuminsäure mit der des Cuminols bemerkt man, dass letzteres sich nur dadurch unterscheidet, dass es 2 At. Sauerstoff weniger enthält, woraus sich die Reaction hinreichend erklärt. Wirklich wird durch die Wirkung des Kalihydrates auf das Cuminol das Wasser zersetzt. Sein Sauerstoff verbindet sich mit den Elementen des Cuminols, während sein Wasserstoff in Freiheit gesetzt wird.

$$C_{20}H_{24}O_2 + H_4O_2 = C_{20}H_{24}O_4 + H_4.$$

2 At. Wasser treten daher bei der Bildung der Cuminsäure dazu. Die darin enthaltenen 4 At. Wasserstoff werden frei. Wirklich haben wir uns von der Entwickelung dieses Gases überzeugt.

Rücksichtlich ihrer Bildung reiht sich daher die Cuminsäure an die Benzoësäure, die Zimmtsäure und die Salicylsäure, deren meiste Eigenschaften sie theilt.

Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich. Siedendes Was-

ser löst davon eine geringe Menge auf, welche beim Erkalten niederfällt. Sie löst sich besser in angesäuertem Wasser auf, deshalb muss man bei der Bereitung die Anwendung eines zu grossen Ueberschusses von Salpetersäure vermeiden.

Alkohol und Aether lösen sie mit Leichtigkeit auf und lassen sie beim Abdampfen in krystallisirter Gestalt zurück.

Concentrirte Schwefelsäure löst sie auf, ohne sich zu färben. Diese Reaction kann selbst dazu dienen, zu erkennen, ob die Cuminsäure rein ist. Im rohen Zustande, wie man sie durch Destillation erhält, hält sie immer eine geringe Menge öliger Substanz zurück, welche sich durch die Zersetzung harziger Substanzen bildet, womit sie verunreinigt ist und welche man nur durch Krystallisationen in Alkohol entziehen kann. Nun wird aber diese ölige Substanz durch concentrirte Schwefelsäure roth, so dass es leicht ist, ihre Anwesenheit zu erkennen.

Rauchende Salpetersäure greift die Cuminsäure beim Sieden an. Es scheint sich in diesem Falle eine stickstoffhaltige Cuminsäure zu bilden, welche der Nitrobenzinsäure von Mulder analog ist und bei der 1 Aeq. Wasserstoff durch N_2O_4 ersetzt wird.

Wird die Cuminsäure der trocknen Destillation mit einem Ueberschusse von Aetzbaryt unterworfen, so zersetzt sie sich in Kohlensäure, welche mit der Basis in Verbindung bleibt, und in Kohlenwasserstoff, welcher dem Benzen (Benzin) analog ist und den wir Cumen genannt haben. Wir wollen dieses letztere Product weiter unten untersuchen.

Cuminsaure Salze.

Die Cuminsäure ist eine ziemlich starke Säure. Sie ist eben so kräftig wie die Benzoësäure.

Ihre Auflösung zersetzt die kohlensauren Alkalien.

Mit den Metalloxyden erzeugt sie gehörig charakterisirte Salze, welche man entweder direct oder durch doppelte Zersetzung erhält.

Wir haben einige derselben analysirt, um die Zusammensetzung der freien Säure controliren zu können.

Cuminsaurer Baryt. Dieses Salz wird in perlmutterartigen Flittern von einem glänzenden Weiss durch Zersetzung des kohlensauren Baryts vermittelst einer Auflösung der Cuminsäure

halten. Wenn man eine concentrirte Auflösung in der Wärme wendet, so fällt das Salz sogleich beim Filtriren nieder, und ler Krystall wirft, sobald er erscheint, das Licht sehr lebft zurück, indem es alle Nüancen des Spectrums zeigt.

I. 0,300 Gr. dieses Salzes, bei 100° getrocknet, gaben im anzen 0,565 Kohlensäure und 0,129 Wasser.

II. 0,350 Gr. desselben Salzes gaben 0,178 schwefelsaum Baryt.

Hieraus lassen sich folgende Zahlen ableiten:

Kohlenstoff	51,41	—
Wasserstoff	4,81	—
Baryum	—	29,88.

Nach der Formel $\underset{Ba}{C_{20}H_{22}O_4}$ würde man haben:

C_{20}	=	1500,0	51,82
H_{22}	=	137,5	4,75
Ba	=	856,8	29,61
O_4	=	400,0	13,82
		2894,3	100,00.

Der cuminsaure Baryt hat einen sehr bittern Geschmack. ' löst sich leicht in Alkohol und Aether auf.

Cuminsaures Silberoxyd. Setzt man salpetersaures Silroxyd zu einer Auflösung von cuminsaurem Ammoniak, so hält man einen weissen käsigen Niederschlag, welcher am chte schnell schwarz wird.

I. 0,560 Gr., bei 100° getrocknet, gaben 0,209 Wasser d 0,908 Kohlensäure.

II. 0,420 Gr., bei 100° getrocknet, gaben 0,155 Wasser d 0,680 Kohlensäure.

III. 0,447 Gr., bei 100° getrocknet, gaben 0,163 Wasser.

IV. 0,400 Gr., bei 100° getrocknet, gaben 0,1605 metalches Silber.

V. 0,600 Gr., bei 100° getrocknet, gaben 0,240 metallihes Silber.

Diese Resultate leiten auf folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	44,22	44,15	—	—	—
Wasserstoff	4,14	4,10	4,07	—	—
Silber	—	—	—	40,12	40,00.

Die Formel $\frac{C_{20} H_{22} O_4}{Ag}$ fordert folgende Zahlen:

C_{20} =	1500,0	44,26
H_{22} =	137,5	4,05
Ag =	1351,6	39,88
O_4 =	400,0	11,81
	3389,1	100,00.

Der Versuch trifft völlig mit der Berechnung überein. Wenn man das in diesem Salze enthaltene Silber bestimmen will, so ist es unerlässlich, es mit ein wenig Salpetersäure zu glühen, denn sonst erhält man immer einen Rückstand von Kohlenstoffsilber, welcher der Wirkung der Wärme völlig widersteht. Dieses Kohlenstoffsilber, welches eine gelbe und matte Farbe besitzt, zeigt eine constante Zusammensetzung.

I. 0,170 Gr., welche von 0,400 Gr. cuminsaurem Silberoxyd herrührten, gaben 0,1605 metallisches Silber.

II. 0,254 Gr., welche von 0,600 Gr. cuminsaurem Silberoxyd herrührten, gaben 0,240 metallisches Silber.

Diess macht in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	5,59	5,42
Silber	94,41	94,48
	100,00	100,00.

Die Formel C Ag würde geben:

C =	75,0	5,25
Ag =	1351,6	94,75
	1426,6	100,00.

Dieses Kohlenstoffsilber giebt bei der Behandlung mit Salpetersäure einen reichlichen Absatz von Kohle.

Unterwirft man das cuminsaure Silberoxyd der trocknen Destillation, so zersetzt es sich in Cuminsäure, Kohlensäure, Kohlenstoffsilber und Kohle. Bei dieser Reaction erzeugt sich kein inflammables Gas. Aller Wasserstoff des Silbersalzes findet sich in der überdestillirenden Cuminsäure wieder. Nun ist es aber, weil die letztere 12 Aequivalente Wasserstoff enthält, während das cuminsaure Silberoxyd nur 11 enthält, klar, dass 12 Aequivalente cuminsaures Silberoxyd nur 11 Aequivalente Cuminsäure geben können. Der Ueberschuss des Sauerstoffes entwickelt sich als Kohlensäure, und die überschüssige Kohle

bleibt entweder als Einfachkohlenstoffsilber oder im freien Zustande zurück. Folgende Gleichung giebt von dieser Reaction völlig Rechenschaft:

12 Aequivalente cuminsaures Silberoxyd

$$12\left(\begin{matrix}C_{20}H_{22}O_4\\Ag\end{matrix}\right) = C_{240}H_{264}Ag_{12}O_{48}$$

geben

11 Aeq. Cuminsäure	$11(C_{20}H_{24}O_4)$	$=C_{220}H_{264}$		O_{44}
2 — Kohlensäure	$2(C_1O_2)$	$=C_2$		O_4
12 — Einfachkohlenstoffs.	$12(CAg)$	$=C_{12}$	Ag_{12}	
6 — Kohlenstoff	$6C$	$=C_6$		
		$C_{240}H_{264}Ag_{12}O_{48}$.		

Die Producte, welche man sammelt, finden sich so ziemlich in den hier angegebenen Verhältnissen vor. Wenn man jedoch das cuminsaure Silberoxyd lebhaft erhitzt, so erhält man ausserdem Cumen und ein wenig mehr Kohlensäure, in Folge der Zersetzung der Cuminsäure selbst. $C_{20}H_{24}O_4$ zersetzt sich wirklich in $C_{18}H_{24} + C_2O_4$.

Das *cuminsaure Kali* ist ein zerfliessliches Salz und wird nicht in regelmässiger Gestalt erhalten.

Das *cuminsaure Ammoniak*, direct durch Cuminsäure und Aetzammoniak bereitet, zeigt sich in Gestalt zarter Büschel, welche an der Luft ihren Glanz verlieren, indem sie wahrscheinlich Ammoniak verlieren und sich in saures Salz umwandeln.

Eine verdünnte Auflösung von cuminsaurem Ammoniak bewirkt weder in Kalkwasser und Barytwasser, noch in den mittelmässig concentrirten Auflösungen von Chlorbaryum und Chlorcalcium einen Niederschlag. Sie giebt mit den Salzen des Eisenoxyds einen isabellfarbenen, und mit den Salzen des Kupferoxyds einen hellblauen Niederschlag.

Cuminäther.

Um diesen Körper zu bereiten, sättigt man eine Auflösung der Cuminsäure in wasserfreiem Alkohol mit trocknem Chlorwasserstoffgas. Sobald das Gas nicht mehr absorbirt wird, erhitzt man die Flüssigkeit im Wasserbade, um den Chlorwasserstoffäther, so wie den überschüssigen Alkohol auszutreiben. Nachher destillirt man den Rückstand an freiem Feuer, und, nach-

dem man das Product mit kohlensaurem Natron gewaschen hat, rectificirt man es über Massicot.

Auf diese Weise bereitet, zeigt sich der Cuminäther in Gestalt einer farblosen Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist und einen sehr angenehmen Geruch nach Reinetten besitzt.

Er siedet bei 240°. Sein Dampf entzündet sich leicht und verbrennt mit einer bläulichen Flamme.

Er ist unlöslich in Wasser und löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol und in den Aetherarten auf.

Mit einer wässrigen Auflösung von Kali erhitzt, erzeugt er Alkohol und Cuminsäure wieder.

I. 0,500 Gr. gaben 0,390 Wasser und 1,364 Kohlensäure.

II. 0,500 Gr. gaben 1,366 Kohlensäure und 0,389 Wasser.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	74,39	74,50
Wasserstoff	8,66	8,64
Sauerstoff	16,95	16,86
	100,00	100,00.

Die Rechnung giebt ziemlich dieselben Zahlen:

C_{24} =	1800,0	75,00
H_{32} =	200,0	8,33
O_4 =	400,0	16,67
	2400,0	100,00.

Die Formel $C_{24} H_{32} O_4$, welche sich auf eine rationelle Weise darstellen lässt durch

$$C_{20} H_{22} O_3, C_4 H_{10} O,$$

ist daher der aller durch die Sauerstoffsäuren gebildeten zusammengesetzten Aetherarten analog.

Um die vorhergehende Formel mit mehr Gewissheit zu bestimmen, suchten wir die Dichtigkeit von dem Dampfe des Cuminäthers auf. Folgendes sind die Resultate, welche der Versuch uns gab:

Gewichtsüberschuss des Ballons	0,588 Gr.
Temperatur der Luft	6°
Temperatur des Dampfes	281°
Barometerstand	767 Mm.
Rauminhalt des Ballons	188 Cb. C.
zurückbleibende Luft	0

Gewicht des Litre Dampf 8,640 Gr.
Dichtigkeit des Dampfes, verglichen mit der der Luft 6,65 -

Die Rechnung würde geben:

$$C_{24} = 19{,}722$$
$$H_{32} = 2{,}201$$
$$O_4 = 4{,}410$$
$$\frac{26{,}333}{4} = 6{,}583.$$

Der Cumináther zeigt daher dieselbe Art der Verdichtung wie der Benzoëäther, mit dem man ihn leicht verwechseln könnte. Sein Refractionsindex ist 1,504 und der des letzteren Aethers 1,511.

Kalium - Cuminol.

Wenn man ein Stück ganz trocknes Aetzkali in Cuminol bringt, so dass es ganz von der Flüssigkeit bedeckt ist, und man erwärmt gelinde, ohne sie zum Sieden kommen zu lassen, so bildet sich um das Stück Kali eine Vegetation von gallertartigem Aussehen, welche zusehends zunimmt, ohne dass sich eine Gasentwickelung zeigt. Dieses blumenkohlartige Gewächs lässt sich leicht von dem innern Theile des Kali's, zu dem die Flüssigkeit nicht gedrungen ist, losmachen. Dieses neue Product, zwischen doppelten Lagen von Fliesspapier ausgepresst und in Wasser aufgelöst, zersetzt sich in Cuminol, welches obenauf steht, und in Kali, welches aufgelöst bleibt. Jedoch enthält letzteres zugleich eine grosse Menge von Cuminsäure, welche durch die Säuren als weisse und krystallinische Flocken gefällt wird.

Die Bildung von Cuminsäure unter solchen Umständen, ohne Zersetzung von Wasser, lässt sich nur durch die Annahme erklären, dass durch die Wirkung des Kali's auf das Cuminol sich zuerst ein Körper bildet, von der Zusammensetzung

$$C_{20} H_{22} O_2, \atop K$$

welcher dem Kaliumsalicylür analog und befähigt ist, sich an der Luft zu oxydiren, wobei er sich in cuminsaures Kali umwandelt.

$$C_{20} H_{22} O_4 \atop K.$$

Indem wir von dieser Idee ausgingen, wurden wir noth-

wendig darauf geleitet, die Art der Reaction des Kalium auf das Cuminol zu untersuchen. In der Kälte scheint dieses Metall nicht zu reagiren, jedoch verliert es seinen Glanz und sehr kleine Gasblasen entweichen aus dem Innern der Flüssigkeit. Sobald man aber letztere etwas erwärmt hat, zeigt sich eine heftige Reaction, begleitet von einer reichlichen Entwickelung von Wasserstoff. Die Flüssigkeit entzündet sich sogar, wenn man die Operation nicht in einem Ballon mit langem Halse vornimmt.

Ist das Kalium im Verhältniss zum Cuminol in geringem Ueberschusse vorhanden, so wird letzteres ganz fest, indem es eine gallertartige Masse giebt, welche ganz dasselbe Aussehen wie das vorher erhaltene Product zeigt. Wasser zersetzt dieselbe augenblicklich in Cuminol und in Kali. Die Luft verwandelt sie allmählig in cuminsaures Kali, und diese Umwandlung ist schnell genug, um die Analyse der Substanz zu verhindern.

Dessenungeachtet scheint uns die Existenz des Kalium-Cuminols $\overset{C_{20}H_{22}O_2}{K}$ gehörig dargethan, und man muss folglich zwei verschiedene Perioden bei der Bildung der Cuminsäure durch die Wirkung des Kali's auf das Cuminol annehmen. In der ersten tritt 1 Aequivalent Kalihydrat 1 Aequivalent Sauerstoff an 1 Aequivalent Wasserstoff des Cuminols ab, um Wasser zu bilden, während das Metall sich dem Wasserstoffe substituirt:

$$C_{20}H_{24}O_2 + KO, H_2O = \overset{C_{20}H_{22}O_2}{K} + H_4O_2.$$

In der zweiten Periode bemächtigt sich das neue Product des Sauerstoffes der anwesenden 2 Atome Wasser und erzeugt auf diese Weise cuminsaures Kali und 4 Atome freien Wasserstoff:

$$\overset{C_{20}H_{22}O_2}{K} + H_4O_2 = \overset{C_{20}H_{22}O_4}{K} + H_4.$$

Als Bestätigung dieser Thatsache setzen wir hinzu, dass man bei der Bereitung der Cuminsäure zuweilen keine Entwickelung von Wasserstoff bemerkt, und zwar besonders, wenn das schmelzende Kali nicht warm genug ist. Daher bewirkt das Kali bei einer niedrigen Temperatur nur die Bildung von Kalium-Cuminol, welches sich in cuminsaures Kali durch die Ein-

irkung der Luft umwandelt. Das Wasser des Kalihydrates irkt daher nur ein, wenn die Reaction durch die Wärme beinstigt wird.

Wenn jedoch das Cuminol mit einer wässrigen Auflösung n Kali, so wie mit Wasser in freiem Zustande zusammenifft, so zersetzt es dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperar, und in diesem Falle entwickelt sich merkwürdiger Weise r Wasserstoff nicht, sondern bleibt mit einer gewissen Menge uminol verbunden zurück und bildet damit einen neuen öligen örper. Die Kalilauge ist zugleich mit einer grossen Menge n Cuminsäure beladen, welche durch die Mineralsäuren in nem Zustande vollkommener Weisse daraus gefällt wird. Die ildung dieser Säure kann nicht der Wirkung der Luft beigeessen werden, denn bei dem von uns angestellten Versuche itte die atmosphärische Luft keinen Zutritt zu dem Gemenge habt, indem letzteres in einer Flasche mit eingeschliffenem öpsel enthalten war.

Chlor-Cuminol.

Wenn man am zerstreuten Lichte trocknes Chlor in gleichlls trocknes Cuminol leitet, so wird das Gas absorbirt, wähnd sich zugleich Chlorwasserstoffsäure entwickelt. Die Flüsgkeit färbt sich anfangs unter Erhitzung roth, nachher verrt sie allmählig diese Farbe. Nach einigen Stunden wird in Chlor mehr absorbirt.

Wenn man hierauf den in dem Producte aufgelösten Uerschuss von Chlor und Chlorwasserstoffsäure durch einen rom von trockner Kohlensäure austreibt, so erhält man eine lbliche Flüssigkeit, die schwerer ist als Wasser und einen sehr rken, von dem des Cuminols verschiedenen Geruch besitzt.

Dieses Product ändert sich ausserordentlich schnell an der ift, besonders bei Anwesenheit von Feuchtigkeit, so dass man sogleich in eine Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel brinn muss. Beobachtet man aber auch diese Vorsichtsmaassrel, so ist es doch unmöglich, es vierundzwanzig Stunden lang ifzubewahren, ohne dass es sich verändert. Denn die geringe aftschicht, welche sich zwischen dem Stöpsel und der Flüsgkeit befindet, reicht hin, um die Zersetzung der letzteren rbeizuführen. Vielleicht zersetzt es sich auch von selbst, ohne

den Zutritt feuchter Luft, was wir jedoch nicht mit Gewissheit behaupten können.

Das Chlor-Cuminol zersetzt sich bei der Destillation in Chlorwasserstoffsäure, Kohle und ein eigenthümliches flüchtiges Oel.

Frisch bereitet, ist es fast farblos, es wird aber allmählig roth, indem es sich etwas trübt und unter Entwickelung reichlicher Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure. Wir werden sogleich auf die Natur dieser Zersetzung zurückkommen.

Es war zu vermuthen, dass ein so veränderlicher Körper bei der Analyse nur annähernde Resultate geben würde, selbst wenn man ihn unmittelbar nach seiner Bereitung verbrennt. Dessenungeachtet gestatten die von uns erhaltenen Zahlen, seine Zusammensetzung auf eine ganz zuverlässige Weise zu bestimmen, besonders wenn man die Zersetzung, welche er unter dem Einflusse der Alkalien erleidet, betrachtet.

I. 0,500 Gr. gaben 0,300 Wasser und 1,179 Kohlensäure.

II. 0,554 Gr., in einem Strome von Sauerstoff verbrannt, gaben 0,320 Wasser und 1,320 Kohlensäure.

III. 0,745 Gr., mit einem Gemenge von Salpeter und kohlensaurem Kali verbrannt, gaben 0,670 Chlorsilber.

Diese Resultate, auf hundert Theile gebracht, entsprechen folgender Zusammensetzung:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	64,30	64,98	—
Wasserstoff	6,66	6,42	—
Chlor	—	—	22,18.

Di Formel $\begin{matrix} C_{20}\,H_{22}\,O_2 \\ Cl_2 \end{matrix}$ würde geben:

C_{20}	1500,0	65,79
H_{22}	137,5	6,03
Cl_2	442,6	19,41
O_2	200,0	8,77
	2280,1	100,00.

Der gefundene Kohlenstoff ist etwas zu gering, der Wasserstoff und das Chlor dagegen sind zu hoch angenommen, was aber nicht anders sein konnte, da das Chlor-Cuminol beständig

mit Chlorwasserstoffsäure beladen ist, welche von der eben erwähnten Zersetzung herrührt.

Das Cuminol verliert also unter dem Einflusse des trocknen Chlors und an dem zerstreuten Lichte 1 Aequivalent Wasserstoff und erhält dafür 1 Aequivalent Chlor, was der Theorie der Substitutionen vollkommen gemäss ist. Am directen Sonnenlichte bleibt diese Zersetzung nicht dabei stehen, sondern begreift wahrscheinlich eine grössere Anzahl von Aequivalenten und vielleicht den ganzen Wasserstoff. Wir wollen später auf diese Thatsache zurückkommen und besonders untersuchen, ob die verschiedenen chlorhaltigen Körper nicht mit den ätzenden Alkalien eigenthümliche Säuren geben.

Folgende Reaction bestätigt völlig die von uns für das Einfachchlorcuminol angenommene Zusammensetzung. Wenn man diesen Körper einige Augenblicke mit Kalilauge kocht, so löst er sich ganz auf, und die Mineralsäuren fällen aus der Auflösung vollkommen reine Cuminsäure. Das salpetersaure Silberoxyd veranlasst darin gleichfalls einen reichlichen Niederschlag von Chlorsilber. Es ist leicht durch folgende Gleichung davon Rechenschaft zu geben:

$$C_{20} \begin{matrix} H_{22} \\ Cl_2 \end{matrix} O_2 + H_4 O_2 = C_{20} H_{24} O_4 + H_2 Cl_2,$$

d. h. 1 Aeq. Chlor-Cuminol zersetzt sich nebst 2 Aeq. Wasser, um 1 Aeq. Cuminsäure und 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure zu geben.

Das Wasser allein bewirkt schon diese Zersetzung, nur langsamer. So findet man, wenn man einen Tropfen Chlor-Cuminol der feuchten Luft aussetzt, denselben den folgenden Tag in völlig weisse Krystalle von Cuminsäure umgewandelt. Ist die Luft sehr mit Wasserdämpfen beladen, so erfolgt diese Umwandlung noch weit schneller, und um sich eine Vorstellung davon zu machen, braucht man nur den Athem auf einen hangenden Tropfen von Chlor-Cuminol streichen zu lassen. Er verliert alsdann seinen Glanz und entwickelt saure Dämpfe.

Die Leichtigkeit, mit der das Chlor-Cuminol zu einer Säure wird, liess uns hoffen, den Cuminäther durch Chlor-Cuminol und wasserfreien Alkohol erzeugen zu können. Indessen führten einige in dieser Hinsicht gemachte Versuche kein Resultat herbei.

Wir sind nicht glücklicher gewesen bei dem Versuche,

Cuminamid durch Einwirkung des trocknen Ammoniaks auf Chlor-Cuminol zu erhalten. Es erfolgt in diesem Falle eine Zersetzung, die keine Analogie mit der zu haben scheint, welche das gechlorte Bittermandelöl unter denselben Umständen erleidet. In der That wird, wenn man trocknes Ammoniak in eine weingeistige Auflösung von Chlor-Cuminol *) leitet, das Gas völlig absorbirt und es setzt sich sogleich eine grosse Menge von Salmiak ab. Wenn man nach beendigter Reaction das Gemenge auf ein Filter bringt, so geht eine bräunliche Flüssigkeit durch, welche beim Concentriren neue Mengen von Salmiak absetzt, ohne dass sich irgend ein andrer fester Körper zeigt. Das Wasser scheidet aber aus dieser Flüssigkeit ein gechlortes Oel ab, welches mit Kali Cuminsäure giebt und durch die Wärme in Chlorwasserstoffsäure, Kohle und ein eigenthümliches flüchtiges Oel zersetzt wird. Es könnte demnach scheinen, als reagirte das Ammoniakgas nur auf die Chlorwasserstoffsäure, welche das Chlor-Cuminol, wenn es etwas alt ist, aufgelöst hält. Indessen schien uns die erzeugte Menge von Salmiak zu beträchtlich, als dass wir glauben konnten, das Chlor-Cuminol sei ganz und gar nicht angegriffen worden.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Chlor-Cuminol auf, wobei sie sich carmoisinroth färbt und Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure entwickelt. Setzt man das Gemenge der Luft aus, so bemerkt man nach einigen Augenblicken Krystalle von Cuminsäure darin.

Endlich bemerken wir noch, dass, wenn man bei der Bereitung des Chlor-Cuminols nicht über geschmolzenem Chlorcalcium vollkommen getrocknetes Cuminol anwendet, sich eine grosse Menge von Cuminsäure bildet. Die Anwesenheit derselben lässt sich leicht durch Destillation eines Theiles von dem Producte entdecken. Wenn es keine enthält, so erhält man auf diese Weise nur Chlorwasserstoffsäure, Kohle und ein Oel. Enthält es dagegen Cuminsäure, so setzt sich diese in dem Halse der Retorte ab, so dass sie den Durchgang derselben sogar versperrt.

---

*) Wenn man blos Chlor-Cuminol nimmt, so wird das Gemenge so dick, dass dadurch die Gasleitungsröhre verstopft wird.

Brom-Cuminol.

Was wir in Betreff der Reaction des Chlors auf das Cunol gesagt haben, lässt sich gleichfalls auf das Brom anwenn, welches sich sowohl im trocknen als feuchten Zustande ganz f dieselbe Weise verhält. Im ersteren Falle erzeugt sich om-Cuminol, ein Oel, welches schwerer als Wasser ist und s sich mit derselben Leichtigkeit, wie der entsprechende chlorte Körper, in Bromwasserstoffsäure und Cuminsäure setzt.

Bei Anwendung von feuchtem Brom bildet sich ausserdem ie gewisse Menge von Cuminsäure.

Wir glaubten, die Analyse des Brom-Cuminols unterlassen können, da die Zersetzung, welche dieser Körper unter dem nflusse des Wassers erleidet, hinreichend anzeigt, dass seine rmel dargestellt werden muss durch

$$\begin{matrix} C_{20}H_{22}O_2 \\ Br_2. \end{matrix}$$

Cumen, erzeugt durch Zersetzung der Cuminsäure.

Die Cuminsäure hat, wie wir bereits gesehen haben, viele genschaften mit der Benzoësäure gemein, so dass man ohne Analyse sie mit einander verwechseln könnte. Diese Anagie findet man selbst auf eine auffallende Weise bei den Zerzungsproducten dieser beiden Körper.

Den Chemikern sind die Untersuchungen Mitscherlich's er das Benzen und die davon abgeleiteten Körper bekannt, lche einen hohen wissenschaftlichen Werth haben, denn sie tscheiden mit der möglichsten Bestimmtheit die theoretischen agen, welche jetzt die Geister so lebhaft beschäftigen. In Deutschd, woher doch diese Untersuchungen gekommen sind, hat man sie nig zu schätzen gewusst, und zwar weil man sich allzu sehr von sichten leiten liess, denen eben diese Versuche offenbar wideraechen. Uns, die wir nicht mit blindem Glauben an ein System fesselt sind, dessen unzureichende Beschaffenheit durch viele atsachen bewiesen werden kann, haben diese Versuche eine leutende Hülfe gewährt, denn sie gestatteten uns, unsere eige-

nen Resultate zu controliren und so der Theorie der Typen eine neue Stütze darzubieten *).

Nach dieser Theorie mussten wir, wenn wir die Cuminsäure in die nämlichen Umstände wie die Benzoësäure versetzten, eine dem Benzen analoge Verbindung erhalten. Unsere Vermuthungen sind völlig bestätigt worden.

Wir unterwarfen ein inniges Gemenge von 6 Theilen krystallisirter Cuminsäure und 24 Theilen Aetzbaryt der trocknen Destillation. Eine völlig farblose Flüssigkeit begab sich in den Recipienten des Apparates und der Rückstand wurde ganz und gar nicht schwarz. Er enthielt kohlensauren Baryt, gemengt mit einem Ueberschusse von Aetzbaryt. Wenn man die Wärme gehörig leitet und nicht mehr als 6 Gr. Cuminsäure auf einmal anwendet, so erhält man niemals andere Producte als die eben erwähnten, und selbst wenn man sich grosse Mengen der in Rede stehenden Flüssigkeit verschaffen will, ist es nicht vortheilhaft, viel Säure auf einmal zu destilliren. Hat man z. B. eine Unze dieses Körpers, so ist es bei weitem vorzüglicher, vier oder fünf Destillationen vorzunehmen. Auf diese Weise erhält man die ganze Menge von Cumen, welche die Säure geben kann.

Das Cumen ist völlig farblos und besitzt einen sehr angenehmen Wohlgeruch, welcher ganz dem des Benzens gleicht. Es bricht das Licht beträchtlich. Es ist flüchtig und destillirt über, ohne sich zu verändern. Sein Siedepunct ist constant bei 144°.

Folgendes sind die Resultate seiner Analyse:

I. 0,400 Gr. gaben 0,358 Wasser und 1,315 Kohlensäure.

II. 0,400 Gr. von einer andern Bereitung und mit chlorsaurem Kali verbrannt, gaben 0,405 Wasser und 1,484 Kohlensäure.

Diese Zahlen, auf 100 Theile gebracht, geben:

	I.	II.
Kohlenstoff	89,66	89,95
Wasserstoff	9,94	9,99
	99,60	99,94.

*) Es dürfte erlaubt sein, diese ganze Stelle als einen Scherz der Herren Verfasser zu betrachten. D. Red.

Nach der Formel $C_{18}H_{24}$ würde man haben:

C_{18} =	1350,0	90,00
H_{24} =	150,0	10,00
	1500,0	100,00.

Der Versuch stimmt sehr gut mit der Berechnung überein. m jedoch diese Zusammensetzung noch mehr zu bestätigen, ahmen wir die Dichtigkeit von dem Dampfe des Cumens auf, as wegen der grossen Stabilität dieses Körpers leicht gelang.

Folgendes sind die Data dieses Versuches:

Gewichtsüberschuss des Ballons	0,364 Gr.
Temperatur des Dampfes	184°
Temperatur der Luft	24°
Barometerstand	769 Mm.
Rauminhalt des Ballons	180 Cb. C.
zurückbleibende Luft	2 Cb. C.

Dichtigkeit des Dampfes = 3,96.

Nach der Formel $C_{18}H_{24}$ würde man haben:

$$C_{18} = 14,868$$
$$H_{24} = 1,651$$
$$\frac{16,519}{4} = 4,12.$$

Die diesem Versuche unterworfene Flüssigkeit blieb vollkommen farblos.

Die Bildung des Cumens lässt sich leicht erklären. In der at werden, da die Cuminsäure durch $C_{20}H_{24}O_4$ dargestellt wird, O_4, d. h. 2 Aeq. Kohlensäure, durch den Baryt zurückgehalten, während $C_{18}H_{24}$ sich entwickeln:

$$C_{20}H_{24}O_4 = C_2O_4 + C_{8}H_{24},$$

so wie sich das Benzen aus der Benzoësäure bildet:

$$C_{14}H_{12}O_4 = C_2O_4 + C_{12}H_{12}.$$

Wir werden weiter unten zeigen, dass die Zimmtsäure e Verbindung derselben Art erzeugt, durch folgende Reaction:

$$C_{18}H_{16}O_4 = C_2O_4 + C_{16}H_{16}.$$

Wir haben den Körper $C_{16}H_{16}$ Cinnamen genannt. Er ist t den Benzen isomerisch, besitzt aber nicht dieselbe Dichtigkeit. Die Formel, durch welche wir es ausdrücken, stellt 4 olum. Dampf wie die des Benzens und Cumens dar.

Das Cumen ist in Wasser unlöslich, sehr löslich dagegen

in Alkohol, Aether, Holzgeist und den ätherischen Oelen. Weder das aufgelöste, noch das schmelzende Kali äussert eine Wirkung auf dasselbe.

Salpetersäure verändert es nicht in der Kälte; in der Wärme aber erzeugt sie in concentrirtem Zustande ein Oel, welches schwerer als Wasser ist und das dem Nitrobenzen von Mitscherlich analog zu sein scheint. Setzt man das Sieden mit sehr concentrirter Salpetersäure fort, so erhält man eine eigenthümliche krystallinische Säure, welche sich in Aetzkali sehr gut auflöst und durch stärkere Säuren wieder daraus gefällt wird.

Sulfocumensäure.

Mit rauchender Schwefelsäure und Cumen erhält man eine eigenthümliche Säure, welche der Sulfobenzensäure von Mitscherlich entspricht. Diese Säure, welche wir Sulfocumensäure nennen wollen, wird in Verbindung mit Baryt leicht bereitet.

Zu diesem Zwecke giesst man ungefähr 1 Theil Cumen und 2 Theile Nordhäuser Schwefelsäure in ein Glas. Das Ganze wird mit einem gläsernen Stabe umgerührt, bis das Cumen in der Säure aufgelöst ist. Hat man es mit grossen Mengen zu thun, so kann man das Gemenge in einer zugestöpselten Flasche sich überlassen. Die Auflösung wird alsdann allmählig von selbst bewirkt.

Diese Auflösung besitzt eine dunkelbraune Farbe. Man giesst fast das Vierfache von ihrem Volumen Wasser zu. Die Färbung verschwindet alsdann ganz, und die neue Auflösung ist völlig farblos. Lässt man die beiden Körper lange genug beisammen, so bleibt das ganze Cumen in Auflösung.

Man sättigt nachher die Flüssigkeit mit fein gepulvertem kohlensaurem Baryt und kann während des Sättigens sogar etwas erwärmen, wenn die Flüssigkeit genug verdünnt ist, ohne dass man Gefahr läuft, das Product zu zersetzen. Wenn die Auflösung neutralisirt ist, filtrirt man und dampft ab. Es ist von keinem Nachtheile, dieselbe sieden zu lassen, denn das erzeugte Salz widersteht vollkommen dieser Temperatur.

Beim Erkalten giebt die Auflösung Krystalle von sulfocumensaurem Baryt von grossem Glanze. Sie gerinnt, wenn

r concentrirt genug ist. Die Mutterlauge ist völlig farblos
d giebt dasselbe Salz, so dass man die Auflösung, bis sie
rinnt, abdampfen und nachher das Salz auf doppelten Lagen
n Fliesspapier ausbreiten kann.

Der auf diese Weise erhaltene sulfocumensaure Baryt zeigt
h in Gestalt perlmutterartiger Blättchen von seltener Schön-
it und einem solchen Glanze, dass man sie für Fischschup-
n halten könnte.

Dieses Salz, bei 100° getrocknet, gab folgende Zusam-
ensetzung:

I. 0,499 Gr. gaben 0,193 Wasser und 0,730 Kohlensäure.

II. 0,600 Gr. einer andern Bereitung gaben 0,235 Was-
r und 0,880 Kohlensäure.

III. 0,550 Gr., mit einem Gemenge von Salpeter und koh-
nsaurem Kali verbrannt, gaben 0,462 schwefelsauren Baryt.

IV. 0,700 Gr., mit einem Gemenge von Salpetersäure und
hwefelsäure geglüht, gaben 0,301 schwefelsauren Baryt.

V. 0,508 Gr. gaben 0,225 schwefelsauren Baryt.

Aus diesen Analysen lässt sich folgende Zusammensetzung
leiten:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlensäure	39,89	39,99	—	—	—
Wasserstoff	4,29	4,35	—	—	—
Baryum	—	—	—	25,45	26,02
Schwefel	—	—	11,59	—	—

Nach der Formel $C_{18}H_{22}(SO_2)SO_3$, BaO würde man haben:

C_{18}	1350,0	40,33
H_{22}	137,5	4,10
S_2	402,3	12,02
Ba	856,8	25,64
O_6	600,0	17,91
	3346,6	100,00.

Die Zusammensetzung des sulfocumensauren Baryts ist da-
r der des sulfobenzensauren Baryts analog:

$$C_{12}H_{10}(SO_2)SO_3, BaO,$$

h. sie stellt Cumen dar, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch
O_2 ersetzt wird und welches mit 1 Aeq. schwefelsaurem Baryt
rbunden ist.

Der sulfocumensaure Baryt ist sehr löslich in Wasser, bes-

ser jedoch in warmem als in kaltem. Er löst sich gleichfalls in Alkohol und in Aether auf.

Die anderen Salze der Sulfocumensäure sind gleichfalls sehr löslich. Daher erzeugt eine wässrige Auflösung von sulfocumensaurem Baryt keinen Niederschlag in den Auflösungen von Chlorcalcium, essigsaurem Bleioxyd, Quecksilberchlorid, Chlorkupfer, Chlornickel, Chlorwismuth u. s. w.

Die Existenz der Schwefelweinsäure und Kohlenweinsäure gestattet, eine Hypothese über die Constitution der Cuminsäure und Sulfocumensäure zu wagen, welche uns Interesse darzubieten scheint. Wenn man darstellt:

Die Schwefelweinsäure durch	$C_4\ H_{12}O_2.\ S_2O_6$
und die Kohlenweinsäure durch	$C_4\ H_{12}O_2.\ C_2O_4$
und ihre Salze folglich durch	$C_4\ \underset{Ba}{H_{10}O_2}.\ S_2O_6$
und	$C_4\ \underset{Ba}{H_{10}O_2}.\ C_2O_4$,
so hätte man für die Cuminsäure	$C_{18}H_{24}.\ C_2O_4$
für die Sulfocumensäure	$C_{18}H_{24}.\ S_2O_6$
für die cuminsauren Salze	$C_{18}\underset{Ba}{H_{22}}.\ C_2O_4$
für die sulfocumensauren Salze	$C_{18}\underset{Ba}{H_{22}}.\ S_2O_6$.

Nun aber sind die Weinsäuren des Alkohols direct durch Schwefelsäure und Kohlensäure erzeugt worden. Die Sulfocumensäure wird direct durch Cumen und Schwefelsäure erzeugt. Es käme daher darauf an, auf dieselbe Weise die Kohlencumensäure zu erzeugen, welche nichts Anderes als Cuminsäure ist. Versuche, in dieser Hinsicht mit Benzen oder Cumen angestellt, würden wahrscheinlich auf interessante Resultate leiten. Da die Kohlensäure eine ziemlich schwache Säure ist, so müsste man zugleich eine Basis, z. B. Kali anwenden, wie es Dumas und Péligot bei der Bereitung des kohlenweinsauren Kali's gethan haben.

Sulforetinylsäure.

Die Zusammensetzung, welche wir für das Cumen fanden, ist ganz dieselbe, welche Pelletier und Walter *) dem

---

*) *Ann. de Chim. et de Phys.* LXVII. 269.

tinylen gaben, einem Kohlenwasserstoff, den sie durch De-
llation der Harze erhalten haben. Ausserdem kommen die Art
r Verdichtung, der Siedepunct und die meisten Eigenschaf-
ı dieser beiden Körper so genau mit einander überein, dass man
rsucht werden könnte, sie für einen und denselben Stoff zu hal-
ı. Die Formel $C_{18}H_{24}$ stellt wirklich 4 Vol. Dampf für das
men und Retinylen dar. Der Siedepunct dieses letztern Kör-
rs ist bei 150°, der des Cumens bei 144°. Der Unterschied
ngt vielleicht davon ab, dass die Bestimmung des Siedepunc-
ı der beiden Körper bei verschiedenem Luftdrucke vorgenom-
en wurde.

Um zu sehen, ob diese beiden Körper wirklich identisch
ıd, suchten wir das Retinylen mit Schwefelsäure zu verbin-
n und das dem sulfocumensauren Baryt entsprechende Baryt-
lz zu erzeugen. Pelletier und Walter hatten die Güte,
ne gewisse Menge ihres Productes zu unserer Verfügung
ı stellen.

Das Retinylen verhält sich zur Nordhäuser Schwefelsäure
le das Cumen, nur schien es von der Säure nicht so leicht
ıgegriffen zu werden. Indessen löste sich das Retinylen darin
it einer braunrothen Farbe auf. Das zu der Flüssigkeit zu-
setzte Wasser erzeugte eine vollkommen farblose Auflösung,
elche, in der Wärme oder in der Kälte mit kohlensaurem Ba-
t gesättigt, ein lösliches Barytsalz gab.

Jedoch zeigt dieses Salz nicht ganz dieselben Charaktere
le der sulfocuminsaure Baryt. Es ist weniger als das letztere
ılz löslich und seine Auflösung gerinnt beim Erkalten nicht,
enn sie durch Abdampfen concentrirt wird, sondern sie setzt
lmählig krystallisirte Krusten ab, welche sich auf der Ober-
che ansammeln und durchaus nicht das perlmutterartige Aus-
hen des erstern Salzes zeigen.

Um sich den sulforetinylsauren Baryt in einem zur Ana-
se angemessenen Zustande zu verschaffen, dampft man seine
ässrige Auflösung bis zur Trockne ab und behandelt sie nach-
er mit Aether. Dieser zieht eine gewisse Menge einer har-
gen Substanz aus, womit das Salz verunreinigt ist. Jedoch
elingt es nicht immer vollständig, denn das Salz krystallisirt
hr schlecht, selbst in mit Wasser verdünntem Alkohol.

I. 0,650 Gr., bei 100° getrocknet, gaben 0,970 Kohlensäure und 0,253 Wasser.

II. 0,401 Gr., bei 100° getrocknet und mit einem Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure geglüht, gaben 0,171 schwefelsauren Baryt.

III. 0,032 Gr., bei 100° getrocknet und mit einem Gemenge von Salpeter und kohlensaurem Natron geglüht, gaben 0,970 schwefelsauren Baryt.

Diese Zahlen, in 100 Th. ausgedrückt, leiten auf folgende Resultate:

Kohlenstoff	40,69 *)
Wasserstoff	4,32
Baryum	25,00
Schwefel	12,06.

Nach der Formel $C_{18}H_{22}(SO_2)SO_3, BaO$ würde man haben:

C_{18}	=	1350,0	40,33
H_{22}	=	137,5	4,10
Ba	=	856,8	25,64
S_2	=	402,3	12,02
O_6	=	600,0	17,91
		3346,6	100,00.

Diese Analysen beweisen, dass der sulforetinylsaure Baryt mit dem sulfocumensauren Baryt isomerisch ist, aber die Atome sind wahrscheinlich anders darin gruppirt.

Der sulforetinylsaure Baryt ist in wasserfreiem Alkohol nicht sehr löslich, während der sulfocumensaure sich darin mit vieler Leichtigkeit auflöst.

Eine wässrige Auflösung von sulforetinylsaurem Baryt erzeugt in einer Auflösung von Chlorkalk, essigsaurem Bleioxyd, Quecksilberchlorid, Chlorkupfer u. s. w. keinen Niederschlag. Die Sulforetinylsäure bildet daher in Wasser lösliche Salze.

Einige Chemiker behaupten, dass in den Producten von der Destillation der Steinkohlen Benzen (das Phen von Laurent) enthalten sei. Es ist noch nicht zu unserer Kenntniss

*) Der geringe Ueberschuss von Kohlenstoff rührt von der harzigen Substanz her, die wir durch Krystallisation nicht ganz hatten entfernen können.

kommen, ob die Identität dieses Körpers durch Versuche ge-
rig dargethan worden ist. Es ist möglich, dass es sich mit
ser Identität eben so verhält wie mit der, die uns anfangs
rischen dem Cumen und Retinylen zu bestehen schien.

Die Zersetzung, welche die Cuminsäure und die Benzoë-
ure unter dem Einflusse eines Ueberschusses von Basis erlei-
n und die offenbar identisch mit der ist, welche die Essig-
ure und Chloressigsäure unter diesen Umständen erleiden, hat
s veranlasst, dieselbe Reaction bei der Zimmtsäure zu un-
rsuchen. Diese Säure gab uns, wie wir erwarteten, einen
genthümlichen Kohlenwasserstoff, welcher mit dem Cumen und
enzen viele Eigenschaften gemein hat.

Wir wollen jetzt die analytischen Resultate in Betreff die-
s neuen Körpers angeben.

Cinnamen.

Wir geben diesen Namen einer farblosen und flüchtigen
lüssigkeit, welche sich bildet, wenn man ein inniges Gemenge
n 1 Th. Zimmtsäure und 4 Th. Baryt der Destillation unter-
irft. Der Rückstand wird beim gelinden Erwärmen nur we-
g geschwärzt, und ausser dieser Flüssigkeit bildet sich nur
ohlensäure, welche mit dem Baryt in Verbindung bleibt.

0,310 Gr. Cinnamen, über Chlorcalcium getrocknet, gaben
,215 Wasser und 1,050 Kohlensäure, oder in 100 Theilen:

Kohlenstoff	92,35
Wasserstoff	7,70.

Nach der Formel $C_{16}H_{16}$, d. h. $C_{18}H_{16}O_4$ weniger C_2O_4,
ürde man haben:

C_{16}	= 1200,0	92,30
H_{16}	= 100,0	7,70
	1300,0	100,00.

Diese Zusammensetzung wird durch die Dichtigkeit von
em Dampfe des Cinnamens bestätigt. Folgendes sind die Re-
ultate des Versuches:

Temperatur der Luft	25°
Temperatur des Dampfes	182°
Gewichtsüberschuss des mit Dampf angefüllten Ballons	0,275 Gr.
Rauminhalt des Ballons	176 Cb. C.

Luftdruck 764 Mm.
zurückbleibende Luft 0
Dichtigkeit des Dampfes = 3,55.

Die Formel $C_{16}H_{16}$ giebt:

$$C_{16} = 13{,}184$$
$$H_{16} = 1{,}101$$
$$\frac{14{,}285}{4} = 3{,}57.$$

Das Cinnamen giebt daher 4 Vol. Dampf wie das Benzen $C_{12}H_{12}$, das Cumen $C_{18}H_{24}$ und das Sumpfgas C_2H_8. Es gehört in eine Reihe von isomerischen Kohlenwasserstoffen, bei denen das Verhältniss der Kohlenstoffatome zu den Wasserstoffatomen sich wie 1 : 1 verhält. Das Benzen und Retinolen von Pelletier und Walter gehören auch zu dieser Reihe, wie aus folgender Tabelle erhellt:

C_8H_8	unbekannt,
$C_{12}H_{12}$	Benzen = 4 Vol. Dampf,
$C_{16}H_{16}$	Cinnamen = 4 Vol. Dampf,
$C_{20}H_{20}$	unbekannt,
$C_{24}H_{24}$	unbekannt,
$C_{28}H_{28}$	unbekannt,
$C_{32}H_{32}$	Retinolen = 4 Vol. Dampf.

Das Cinnamen besitzt einen dem Benzen sehr ähnlichen Geruch. Es ist an der Luft unveränderlich und kommt bei 140° in's Sieden. Kali ist ohne Wirkung auf dasselbe. Rauchende Schwefelsäure scheint mit ihm eine eigenthümliche Säure von der Gattung der Weinsäure zu bilden.

Chlor und Brom verbinden sich mit dem Cinnamen. Das letztere Agens erzeugt eine krystallisirte Verbindung, die in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether ist. Wir geben ihr den Namen *Bromcinnamen.*

Salpetersäure wandelt es in einen krystallisirten Körper um, welcher Benzoësäure zu sein scheint.

Bromcinnamen.

Es krystallisirt in farblosen Nadeln, welche man leicht durch Zusammenbringen eines Ueberschusses von Brom mit Cinnamen erhält. Man presst sie zwischen Fliesspapier aus und lässt sie in Aether krystallisiren.

0,500 Gr. gaben 0,670 Kohlensäure und 0,137 Wasser, was in 100 Theilen ausmacht:

Kohlenstoff	36,55
Wasserstoff	3,04.

Die Formel $C_{16}H_{16}, Br_4$ würde geben:

C_{16}	=	1200,0	36,84
H_{16}	=	100,0	3,07
Br_4	=	1956,6	60,09
		3256,6	100,00.

Das Bromcinnamen wird durch eine Kaliauflösung angegriffen, es bildet sich Bromkalium und ein bromhaltiges Product, welches wahrscheinlich $C_{16}H_{14}Br_2$ zur Formel hat. Diese Reaction würde alsdann identisch mit der sein, welche das Chlorbenzen unter denselben Umständen erleidet, weswegen man das Bromcinnamen als einfach-bromhaltiges Bromwasserstoff-Cinnamen betrachten könnte.

Bei Gelegenheit einer Arbeit über den flüssigen Storax, der bekanntlich Zimmtsäure enthält, stellte E. Simon zu Berlin einige Versuche mit dieser Säure und einigen chemischen Reagentien an. Er hat dargethan, dass sie bei der Destillation mit einem Gemenge von doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure Bittermandelöl giebt. Eben so fand er, dass man bei Destillation derselben mit Kalk ein Oel erhält, welches die Zusammensetzung des Benzens zeigt und dem er den Namen Cinnamomin gegeben hat. Dieses Oel ist ohne Zweifel identisch mit dem, das wir mit Aetzbaryt erhielten, und wir sehen daher mit Vergnügen unsere Resultate bestätigt.

Bemerkungen über die Constitution des Cuminols und der von ihm abgeleiteten Körper.

Durch die vorhergehenden Analysen glauben wir die Zusammensetzung des Cuminols und der von ihm abgeleiteten Körper mit Bestimmtheit festgestellt zu haben. Es bleibt nur noch übrig, einige Worte über die Art beizufügen, wie man ihre Constitution betrachten muss.

Wir wollen die Formeln kurz wiederholen, zu denen wir gelangten. Man wird bei ihnen eine vollkommene Analogie mit den Formeln des Bittermandelöles oder des Salicylhydrürs, so wie mit denen ihrer Zersetzungsproducte finden.

$C_{20}H_{24}O_2$	Cuminol	$C_{14}H_{12}O_2$	Bittermandelöl
$C_{20}H_{24}O_4$	Cuminsäure	$C_{14}H_{12}O_4$	Benzoësäure
$C_{20}H_{22}O_4$ Ag	cuminsaures Silberoxyd	$C_{14}H_{10}O_4$ Ag	benzoësaures Silberoxyd
$C_{20}H_{22}O_2$ Cl_2	Chlorcuminol	$C_{14}H_{10}O_2$ Cl_2	Chlorbenzoyl
$C_{20}H_{22}O_2$ Br_2	Bromcuminol	$C_{14}H_{10}O_2$ Br_2	Brombenzoyl
$C_{18}H_{24}$	Cumen	$C_{12}H_{12}$	Benzen
$C_{18}H_{24}, S_2O_6$	Sulfocumensäure	$C_{12}H_{12}, S_2O_6$	Sulfobenzensäure
$C_{18}H_{22}, S_2O_6$ Ba	sulfocumensaurer Baryt	$C_{12}H_{10}, S_2O_6$ Ba	sulfobenzensaurer Baryt.

Die Vertheidiger der Theorie der Radicale können daher ein eigenthümliches Radical, das Cumyl $C_{20}H_{22}O_2 = Cm$, analog dem Benzoyl $C_{14}H_{10}O_2 = Bz$, annehmen und die vorhergehende Reihe auf diese Weise betrachten:

CmH_2, Cumylhydrür,	analog dem	BzH_2, Benzoylhydrür,	
$CmCl_2$, Chlorcumyl	— —	$BzCl_2$, Chlorbenzoyl,	
$CmBr_2$, Bromcumyl	— —	$BzBr_2$, Brombenzoyl,	
CmO, wasserfrei angenommene Cuminsäure,	analog der	BzO, wasserfrei angenommene Benzoësäure,	
$CmO + aq.$, krystallisirte Cuminsäure	— —	$BzO + aq.$, krystallisirte Benzoësäure.	

Es ist aber unmöglich, in diese Reihe das Cumen und die von ihm abgeleiteten Körper zu stellen. Der Theorie der Typen getreu, wollen wir daher diese Körper auf folgende Weise betrachten.

I. Aldehydtypus (Benzoylhydrür u. s. w.). Er bildet sich aus dem Alkoholtypus durch den Verlust von H_4 ohne Substitution:

$C_{20}H_{24}O_2$ Cuminol,

$C_{20}H_{22}O_2$ K Kaliumcuminol,

$C_{20}H_{22}O_2$ Cl_2 Chlorcuminol,

$C_{20}H_{22}O_2$ Br_2 Bromcuminol.

II. Essigsäuretypus (Benzoësäure, Ameisensäure u. s. w.). Er bildet sich aus dem vorigen Typus durch Aufnahme von O_2, ohne etwas zu verlieren:

$C_{20}H_{24}O_4$ krystallisirte Cuminsäure,

$C_{20}H_{22}O_4$ Ag cuminsaures Silberoxyd,

$C_{20}H_{22}O_4$ Ba cuminsaurer Baryt.

III. Sumpfgastypus (Benzen, Cinnamen u. s. w.). Er bildet sich aus dem sauren Typus durch den Verlust von C_2O_4 ohne Substitution:

$C_{18}H_{24}$ Cumen.

IV. Sulfobenzensäuretypus (Sulfonaphtalinsäure u. s. w.). Man kann ihn als durch directe Verbindung eines Kohlenwasserstoffes mit wasserfreier Schwefelsäure gebildet darstellen:

$C_{18}H_{24}, S_2O_6$ Sulfocumensäure,

$C_{18}H_{22}, S_2O_6$ Ba sulfocumensaurer Baryt.

Diese Art, das Cuminol und die von ihm abgeleiteten Körper darzustellen, hat den Vortheil, dass dadurch jede Art von hypothetischem Körper ausgeschlossen wird.

---

2. Theil.

Cymen, Kohlenwasserstoff des römischen Kümmelöles.

Dieser das Cuminol in dem römischen Kümmelöle beständig begleitende Stoff kann durch blosse Destillation nicht in reinem Zustande davon abgeschieden werden. Obgleich er viel flüchtiger als der sauerstoffhaltige Bestandtheil dieses Oeles ist, so reisst er doch immer eine gewisse Menge davon mit sich fort, so dass man, um ihn abzuscheiden, seine Zuflucht zu einem chemischen Mittel nehmen muss.

Dieses Mittel besteht, wie wir bereits gesagt haben, darin, dass man die ersten Portionen von der Destillation des römischen Kümmelöles über schmelzendem Kali rectificirt. Das Kali hält alsdann alles Cuminol als Cuminsäure zurück, und das Cymen geht völlig rein über.

Das auf diese Weise erhaltene Cymen zeigt sich in Gestalt einer farblosen Flüssigkeit, welche das Licht stark bricht und einen sehr angenehmen Citronengeruch besitzt. Sein Siedepunct ist beständig bei 165°. Es destillirt über, ohne sich zu ver-

ändern. Es ist im Allgemeinen constanter als das Cuminol, und die Luft ist ohne Wirkung auf dasselbe.

Es ist unlöslich in Wasser. Es löst sich dagegen mit Leichtigkeit in Alkohol, Aether und den ätherischen Oelen auf.

Concentrirte Schwefelsäure greift es nicht in der Kälte an. Rauchende Schwefelsäure löst es mit einer dunkelrothen Farbe und ohne Entwickelung von schwefliger Säure auf, wenn man die Erwärmung des Gemenges vermeidet. Es bildet sich alsdann eine wirkliche Verbindung zwischen Cymen und Schwefelsäure, welche alle Charaktere der Weinsäuren zeigt. Das Wasser löst sie auf, wobei die rothe Farbe verschwindet.

Salpetersäure von mittlerer Concentration greift das Cymen in der Kälte nicht an. Wenn man aber das Gemenge erwärmt, so entwickeln sich salpetrigsaure Dämpfe und das Cymen wandelt sich allmählig in eine eigenthümliche Säure um, welche beim Erkalten in Gestalt einer käsigen Masse niederfällt. Diese Säure ist ziemlich löslich in Wasser, Alkohol und Aether und krystallisirt nur sehr schwierig. Durch Wärme zersetzt sie sich zum Theil, zum Theil wird sie in Gestalt äusserst feiner und leichter Nadeln oder wolliger Flocken sublimirt.

Rauchende Salpetersäure greift das Cymen lebhaft an, unter Bildung derselben Säure, so wie eines gelben Harzes.

Aetzkali, in welcher Gestalt man es auch anwendet, ist ohne Wirkung auf das Cymen.

Chlor und Brom greifen diesen Körper schon in der Kälte an, unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure und unter Bildung eines chlorhaltigen oder bromhaltigen Körpers, welcher sich beim Destilliren zersetzt.

Der Verbrennung mit Kupferoxyd unterworfen, zeigte das Cymen folgende Zusammensetzung:

I. 0,516 Gr. gaben 1,690 Kohlensäure und 0,511 Wasser.

II. 0,400 Gr. einer andern Bereitung gaben 1,305 Kohlensäure und 0,380 Wasser.

III. 0,500 Gr. einer neuen Bereitung gaben 1,630 Kohlensäure und 0,489 Wasser.

Diese Resultate, auf 100 Th. gebracht, leiten auf folgende Zahlen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	89,3	89,0	88,9
Wasserstoff	11,0	10,6	10,9.

Die Rechnung würde geben:

C_{20}	=	1500,0	89,5
H_{28}	=	175,0	10,5
		1675,0	100,0.

Diese Zusammensetzung stimmt sehr gut mit der Dichtigkeit von dem Dampfe des Cymens überein. Folgendes sind die Resultate der beiden Bestimmungen:

I. Gewichtsüberschuss des Ballons	0,409 Gr.
Temperatur des Dampfes	222°
Temperatur der Luft	22°
Barometerstand	760 Mm.
Rauminhalt des Ballons	195 Cb. C.
zurückbleibende Luft	3 —
II. Gewichtsüberschuss des Ballons	0,700 Gr.
Temperatur des Dampfes	224°
Temperatur der Luft	16°
Barometerstand	762 Mm.
Rauminhalt des Ballons	320 Cb. C.
zurückbleibende Luft	0.

Der erste Versuch gab für die Dichtigkeit	= 4,59
der zweite	= 4,70
Mittel	= 4,64.

Die Formel $C_{20}H_{28}$ würde geben:

$$C_{20} = 16,852$$
$$H_{28} = 1,926,$$
$$\frac{18,778}{4} = 4,69.$$

Das Cymen zeigt daher dieselbe Zusammensetzung und dieselbe Dichtigkeit wie das Camphen, welches durch die Reaction des Camphers und der wasserfreien Phosphorsäure erhalten wurde. Es ist gleichfalls mit dem Körper isomerisch, den Deville kürzlich dadurch erhielt, dass er Terpentinöl bei einer hohen Temperatur durch Schwefelsäure zersetzte.

Das Cymen theilt gleichfalls mit dem Camphen die Eigenschaft, mit Schwefelsäure eine Art Weinsäure zu bilden, deren Salze dieselbe Zusammensetzung wie die sulfocamphensauren

von Delalande haben. Wir können nicht sagen, ob diese Analogie auch bei anderen Reactionen fortdauert, da wir keine Gelegenheit hatten, diese beiden Körper mit einander zu vergleichen. Die Identität des Camphens und Cymens würde übrigens eine ziemlich merkwürdige Thatsache sein, die eines Tages für die Pflanzenphysiologie von Wichtigkeit werden könnte, denn sie würde gestatten, einige Schlüsse daraus über die Rolle zu ziehen, welche die Kohlenwasserstoffe in der Vegetation spielen, so wie über die Art, wie sie sich erzeugen. Man erinnere sich, dass das Baldrianöl einen Kohlenwasserstoff enthält, welcher sich durch die Wirkung der Salpetersäure in gewöhnlichen Campher umwandelt. Es würde daher merkwürdig sein, wenn sich derselbe Campher durch eine den Wasserstoff entziehende Wirkung in Kohlenwasserstoff umwandelte, der in dem römischen Kümmelöl enthalten ist.

Betrachtet man die Zusammensetzung des Cymens und des Cuminols, so könnte man glauben, dass diese beiden Körper sich gleichzeitig durch die Wirkung einer Wasserzersetzung bei Anwesenheit eines Stoffes $C_{20}H_{24}$ gebildet hätten, welcher die Elemente des Wassers auf dieselbe Weise fixirt hätte, wie z. B. das Bittermandelöl nach den Versuchen von Frémy, wenn es beim Ausschluss der Luft der Wirkung des wässrigen Kali's unterworfen wird, sich der beiden Atome Wasser bemächtigt, um zu geben:

$C_{14}H_{12}O_2 + H_4$ = eigenthümliches Oel, und

$C_{14}H_{12}O_2 + O_2$ = Benzoësäure.

Man hätte daher gleichfalls

$C_{20}H_{24} + H_4$ = Cymen, und

$C_{20}H_{24} + O_2$ = Cuminol.

Man könnte selbst versucht werden, diese Körper als zu einer und derselben Reihe gehörig zu betrachten, denn $C_{20}H_{24}O_2$ ist, wie man gleich sieht, nichts Anderes als $C_{20}H_{28}$, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Sauerstoff ersetzt sind. Durch eine oxydirende Wirkung müsste man also das Cymen in Cuminol oder in Cuminsäure umwandeln können. Wir haben aber keinen der beiden Körper, weder durch Anwendung von Salpetersäure, noch durch Anwendung eines Gemenges von Schwefelsäure und doppelt-chromsaurem Kali erhalten.

Das Cymen wird durch ein Gemenge von concentrirter

chwefelsäure und doppelt-chromsaurem Kali lebhaft angegriffen. s destillirt ein Oel über, auf welches das Aetzkali ohne Wirıng ist.

Sulfocymensäure.

Diese Säure wird durch Auflösen des Cymens in Nordiuser Schwefelsäure leicht erhalten. Die Auflösung erfolgt hon bei gewöhnlicher Temperatur, und wenn man einen zu ossen Ueberschuss von Schwefelsäure vermeidet und das efäss, worin das Gemenge gemacht wird, kalt hält, so entickelt sich nicht eine Spur von schwefliger Säure, obwohl e Flüssigkeit sich stark färbt. Wenn man nachher Wasser ısetzt, so verschwindet die Färbung und das Ganze löst sich ıne Rückstand auf. Wird die Auflösung einige Zeit sich selbst erlassen, so scheidet sich eine geringe Menge einer öligen ıbstanz ab, deren Bildung man jedoch dadurch verhindern ınn, dass man sogleich mit kohlensaurem Baryt sättigt.

Der kohlensaure Baryt erzeugt einen Absatz von schwelsaurem Baryt und ein lösliches Barytsalz. Dieses letztere ird durch Concentrirung der Flüssigkeit in Gestalt perlmutterlänzender Schuppen von grossem Glanze erhalten. Es kryallisirt selbst mit solcher Leichtigkeit, dass seine Auflösung im Erkalten erstarrt, wenn sie gehörig concentrirt ist.

I. 0,409 Gr., bei 100° getrocknet, gaben 0,635 Kohlenure und 0,175 Wasser.

II. 0,500 Gr. einer andern Bereitung und bei derselben mperatur getrocknet, gaben 0,7705 Kohlensäure und 0,210 asser.

III. 0,290 Gr., bei 100° getrocknet und mit einem Genge von Salpetersäure und Schwefelsäure geglüht, gaben 118 schwefelsauren Baryt.

IV. 0,552 Gr. einer neuen Bereitung, bei 100° getrock-, gaben 0,225 schwefelsauren Baryt.

V. 0,287 Gr. von einer andern Bereitung, bei 100° geocknet, gaben 0,118 schwefelsauren Baryt.

VI. 0,600 Gr., mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali d Salpeter geglüht, gaben 0,501 schwefelsauren Baryt.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	42,3	42,0	—	—	—	—
Wasserstoff	4,7	4,7	—	—	—	—
Baryum	—	—	24,0	24,1	24,1	—
Schwefel	—	—	—	—	—	11,6.

Nach der Formel $C_{20}H_{26}(SO_2).SO_3$, BaO oder $C_{20}{}^{H_{26}}_{Ba}S_2O_6$ würde man haben:

C_{20}	=	1500,0	42,6
H_{26}	=	162,5	4,6
Ba	=	856,8	24,3
S_2	=	402,3	11,4
O_6	=	600,0	17,1
		3521,6	100,0.

Bei der gewöhnlichen Temperatur scheint dieses Salz 2 At. Wasser zurückzuhalten, denn:

I. 0,615 Gr. gaben 0,900 Kohlensäure und 0,308 Wasser.

II. 0,714 Gr. desselben Salzes gaben 0,337 Wasser.

Diess macht in 100 Theilen:

Kohlenstoff	39,9	—
Wasserstoff	5,5	5,2.

Die Formel $C_{20}H_{26}(SO_2).SO_3$, Ba O + 2aq. würde geben:

Kohlenstoff	40,0
Wasserstoff	5,0.

Der sulfocymensaure Baryt ist isomerisch mit dem sulfocamphensauren Baryt, welcher von Delalande erhalten wurde. Er ist, wie dieses Salz, sehr löslich in Wasser, Alkohol und Aether und zeigt einen bittern Geschmack nebst einem süsslichen und ekelhaften Nachgeschmack. Seine Auflösung kann bis zum Sieden gebracht werden, ohne sich zu zersetzen.

Um dieses Salz aus der eben angegebenen Verbindung zu erhalten, ist es unerlässlich, das Gemenge von Schwefelsäure und Sulfocymensäure gelinde zu erwärmen, während man es durch kohlensauren Baryt sättigt. Als wir zum ersten Male es zu erhalten suchten, hatten wir die Operation in der Kälte vorgenommen, indem wir auf diese Weise die Zersetzung des Productes verhindern wollten. Wir erhielten aber ein Salz, dessen Zusammensetzung und Löslichkeit ganz verschieden waren.

Seine Auflösung gab, statt ganz bestimmte Krystalle zu liefern, nur eine verworrene Masse ohne regelmässiges Aussehen und bei weitem löslicher in Wasser und Alkohol als das in der Wärme bereitete Salz.

Wir nahmen zwei Bestimmungen des Baryts von dem in der Kälte auf diese Weise bereiteten Salze vor.

I. 0,371 Gr. gaben 0,098 schwefelsauren Baryt.

II. 0,600 Gr. gaben 0,163 schwefelsauren Baryt.

Die erste Bestimmung entspricht 15,5 p.C. Baryum, die zweite 16 p.C. Diese Menge stimmt völlig mit der Formel $C_{40}H_{54}(SO_2).SO_3,BaO$ überein, oder:

$$\left.\begin{matrix} C_{40}H_{54} \\ Ba \end{matrix}\right\} S_2O_6,$$

welche 16,4 p.C. Baryum erfordert. Diese Formel ist von der des in der Wärme bereiteten Salzes dadurch verschieden, dass sie Cymen enthält, dessen Molecül beim Eingehen in eine Verbindung sich verdoppelt haben würde. Die Säure dieses Salzes liesse sich in der That durch $C_{40}H_{56}.S_2O_6$ darstellen, worin $C_{40}H_{56}$ = 8 Vol. Dampf sind, während die Säure des in der Wärme bereiteten Salzes $C_{20}H_{28}.S_2O_6$ sein würde, worin $C_{20}H_{28}$ = 4 Vol. Dampf sind.

Es ist zu bemerken, dass das in der Kälte bereitete Salz eben so constant ist wie das in der Wärme bereitete, und dass man es zum Sieden bringen kann, ohne dass es sich auf irgend eine Weise zersetzt.

Unglücklicher Weise hatten wir nicht genug in der Kälte bereitetes Salz, um damit eine Verbrennung vorzunehmen, und als wir es wieder erzeugen wollten, hatten wir nicht die Vorsicht gebraucht, es zu erwärmen, ehe es völlig gesättigt war, so dass sich das erstere Salz bildete. Wir wollen aber nächstens diese Lücke in einer andern Abhandlung ausfüllen, worin wir gleichfalls die eigenthümliche Säure beschreiben wollen, die das Cymen unter dem Einflusse der Salpetersäure erzeugt.

Die sulfocymensauren Salze sind alle sehr löslich in Wasser. Eine Auflösung des Barytsalzes, das in der Wärme oder in der Kälte bereitet wurde, bewirkt in den Auflösungen des essigsauren Bleioxyds, des Quecksilberchlorids, des salpetersauren Silberoxyds, des Eisenchlorids, des salpetersauren Kupferoxyds keinen Niederschlag.

Kurze Wiederholung und Schlüsse.

Folgendes ist eine kurze Zusammenfassung der in dieser Abhandlung verzeichneten Thatsachen:

1) Das in dem römischen Kümmel präexistirende Oel ist ein Gemenge von zwei Bestandtheilen. Der eine, das *Cuminol* $C_{20}H_{24}O_2$ = 4 Vol. Dampf, kommt durch sein Verhalten dem Bittermandelöl und dem Salicylhydrür nahe.

Der andere, das *Cymen* $C_{20}H_{28}$ = 4 Vol. Dampf, ist ein Kohlenwasserstoff, dessen Reactionen einige Aehnlichkeit mit denen des Benzens, des Camphens und anderer künstlicher Kohlenwasserstoffe haben.

2) Das Cuminol verbindet sich mit dem Chlor, dem Brom, dem Kalium und bildet demselben Typus angehörige Verbindungen, welche statt 1 Aeq. Wasserstoff 1 Aeq. Chlor, Brom oder Kalium enthalten.

3) Die oxydirenden Körper, mit dem Cuminol zusammengebracht, wandeln es in Cuminsäure $C_{20}H_{24}O_4$ um. Die Charaktere dieser neuen Säure stimmen mit denen der Benzoësäure, der Zimmtsäure u. s. w. überein.

4) Die Cuminsäure bildet gehörig bestimmte Salze, deren allgemeine Formel sich ausdrücken lässt durch:

$$\begin{matrix} C_{20}H_{22}O_4 \\ M, \end{matrix}$$

wobei M 1 Aeq. Metall ausdrückt.

5) Unter dem Einflusse eines Ueberschusses von Basis zersetzt sich die Cuminsäure in Kohlensäure C_2O_4 und in Cumen $C_{18}H_{24}$ = 4 Vol. Dampf, einen dem Benzen von Mitscherlich analogen Kohlenwasserstoff.

6) Das Cumen verbindet sich mit Schwefelsäure, indem es eine Säure bildet, deren Salze sich darstellen lassen durch:

$$\begin{matrix} C_{18}H_{22} \\ M \end{matrix}, S_2O_6.$$

7) Endlich bildet der Kohlenwasserstoff, welchen das römische Kümmelöl enthält, gleichfalls eine Reihe eigenthümlicher Verbindungen. Die oxydirenden Körper wandeln ihn in eine von der Cuminsäure verschiedene Säure um. Die Schwefelsäure verbindet sich mit ihm, indem sie eine Weinsäure giebt, deren Salze sich ausdrücken lassen durch:

$$C_{20}H_{26}, S_2 O_6 \quad M.$$

Die beiden Bestandtheile des römischen Kümmelöles erlei- en leicht eine Menge von merkwürdigen Umwandlungen. Die rodacte, welche sie erzeugen, unterscheiden sich alle durch e Bestimmtheit ihrer Form und Zusammensetzung, und wir nd überzeugt, dass die Chemiker bei ihnen eine reiche Ernte on Thatsachen erlangen werden, aus denen die Wissenschaft nes Tages Vortheile ziehen wird.

Wir hätten noch andere Bemerkungen den von uns aufge- ellten beifügen können. Da aber unsere Untersuchungen in die- r Hinsicht noch unvollständig waren, so wollen wir lieber die- lben zum Gegenstand einer besondern Abhandlung machen.

XLVIII.

Ueber die Pikrinsalpetersäure.

Von

R. F. MARCHAND.

Die Pikrinsalpetersäure (Kohlenstickstoffsäure) bildet sich i der Einwirkung der siedenden Salpetersäure auf viele or- nische Verbindungen, und zwar nicht nur, wie man lange it geglaubt hatte, auf stickstoffhaltige, sondern auch auf stick- offreie. Braconnot hatte schon bemerkt, dass bei der Zer- zung des Salicins, des Populins und anderer Stoffe mehr, durch lpetersäure, sich diese neue Säure bilde, diese Angabe jedoch rch keine Gründe weiter zu unterstützen gesucht. Beim loridzin bildet sich meist Phloretinsäure und nur wenig Pi- insalpetersäure. Die Säure, welche auf diese Weise aus dem licin gewonnen wird, ist ausserordentlich rein, indem sie das nzige zurückbleibende Product ist, welches sich dabei bildet, dass man keine Mühe mit dem Reinigen zu verlieren braucht, e es bei der aus dem Indigo dargestellten der Fall ist. Die isbeute ist ergiebig, doch bleibt diese Methode immer etwas stbar.

Ich überzeugte mich, wie die angeführten Analysen zei-

gen werden, dass die aus dem Salicin bereitete Säure in der That Pikrinsalpetersäure sei.

Die Zusammensetzung, welche man in diesem Augenblicke für diese Säure annimmt, ist die, welche **Dumas** zuletzt angegeben hat, ohne indess das Detail seiner Untersuchung und die Gründe mitzutheilen, welche seine Ansicht unterstützten.

Dumas stellt als Formel für die freie und gebundene Säure $C_{12}H_4N_6O_{13}$ auf; **Berzelius** sucht dagegen zu zeigen, dass $C_{12}H_6N_6O_{14}$ die wahrscheinliche Formel für die freie Säure sei.

Die Analysen mit der aus dem Indigo dargestellten Säure sind schon vor drei Jahren ausgeführt worden, und zwar vom Prof. **Erdmann** und zum Theil in seiner Gesellschaft von mir, als er seine umfassende Arbeit über die Zersetzungsproducte des Indigo's unternahm. **Erdmann** musste die Hoffnung aufgeben, bald diesen Theil der Untersuchung wieder aufnehmen zu können; er gestattete mir also, seine Resultate hier mitzutheilen und dieselben durch meine zu erweitern.

Pikrinsalpetersäure.

Die Eigenschaften der freien Säure sind hinlänglich bekannt; über die Producte, welche sich durch die Zersetzung durch fremde Körper bilden, werde ich unten in einem besondern Abschnitt sprechen.

Die aus dem Indigo sehr sorgfältig bereitete und häufig umkrystallisirte Säure wurde mit Kupferoxyd verbrannt *):

0,502 Gr. gaben 0,579 Gr. $\ddot{C}$ und 0,062 Gr. aq.
31,45% C 1,37% H.

0,5885 Gr. gaben 0,683 Gr. $\ddot{C}$ und 0,066 Gr. $\dot{H}$.
31,65% C 1,24% H.

0,544 Gr gaben bei 18°C. 27″ 7‴ B. 88 Cb.C. N.
18,49% N.

0,566 Gr. gaben bei 17°C. 27″ 6‴ B. 91 Cb.C. N.
18,42% N.

---

*) Atgw. des Kohlenstoffes zu 75 angenommen; in 100 Th. $\ddot{C}$ daher 27,2727 Th. C. D. Red.

Diese Resultate stimmen mit der von Berzelius aufge-
ellten Formel vollständig überein: $C_{12}H_6N_6O_{14}$.

		Erdm.	Erd.Md.	Dum.*)
C=	900,00 = 31,37	31,65	31,45	31,8
H=	37,44 = 1,30	1,24	1,37	1,4
N=	531,12 = 18,52	18,42	18,49	18,5
O=	1400,00 = 48,81	48,69	48,69	48,3
	2868,56 100,00	100,00	100,00	100,0.

Bei der Analyse der aus Salicin dargestellten Säure er-
ielt ich:

0,4785 Gr. gaben 0,550 Gr. C̈ und 0,068 Ḣ.
31,34 % C 1,57 % H.

0,5075 Gr. gaben 0,585 Gr. C̈ und 0,0715 Gr. Ḣ.
31,43 % C 1,36 % H.

0,534 Gr. gaben bei 10° C. 28″ 1,75‴ B. 82 Cb.C. N.
18,51 % N.

0,475 Gr. gaben bei 10,75° C. 28″ 0,5‴ B. 72 Cb.C. N.
18,49 % N.

Diess giebt ganz übereinstimmend mit jenen Analysen:

C=31,43	31,34
H= 1,36	1,57
N=18,49	18,51
O=48,72	48,58
100,00	100,00.

Verbindet sich die Säure mit Basen, so tritt sie gewöhn-
h ein Atom Wasser ab, z. B. mit Kali, Natron, Ammo-
ık, Silberoxyd; mit anderen Basen geht sie Verbindungen ein
ter Wasseraufnahme. Mehrere Salze enthalten 5 At. Kry-
llwasser, z. B. das Baryt-, Strontian- und Kalkerde-Salz. Es
ebt neutrale und basische Salze; letztere bilden sich z. B. mit
r Baryterde, dem Bleioxyd. Saure Salze habe ich nicht be-
rkt. Die Säure widersteht sehr kräftig der Einwirkung von
uren, Chlor, Brom u. s. w., wird aber leicht durch Alkalien
legt, unter Bildung neuer Producte, auf welche ich nachher
mmen werde.

*) Nach dem alten Atgw., das indess fast keine Differenz her-
führt, = 31,4 n. d. n. A.

Wenn wir die empirische Formel der Pikrinsalpetersäure betrachten, so tritt uns sogleich die Schwierigkeit entgegen, welche wir bei einer rationellen Deutung derselben zu überwinden haben. Wenn wir auch im Stande sind, die Formel $C_{12} H_4 N_6 O_{13}$ mit der Formel des Indigblau's in Uebereinstimmung zu bringen *), so sehen wir doch die Säure aus anderen Stoffen entstehen, welche keine solche einfache Ableitung gestatten. Wenn wir uns auch von diesen Bemühungen lossagen wollen, so sind wir dennoch nicht der Verlegenheit überhoben, welche Ansicht wir für die Anordnung der Elemente in der Säure selbst aufstellen sollen.

Berzelius ist geneigt, die Säure als eine zusammengesetzte zu betrachten, und zwar als eine salpetersaure Verbindung, in welcher 2 At. Salpetersäure mit einer stickstoffhaltigen organischen Verbindung, nach Art der Aetherschwefelsäure, vereinigt wären, also als 2 $\dddot{N} + C_{12} H_4 N_2 O_3$ **). Ich glaube indessen, eine andere Ansicht vorschlagen zu dürfen, welche vielleicht mehr Wahrscheinlichkeit besitzen möchte. — Wir sind nicht im Stande, die Verbindung $C_{12} H_4 N_2 O_3$ darzustellen, und wir kennen keine einzige Vereinigung, in der wir sie gleichfalls annehmen dürften. Durch Fritsche sind wir mit einem merkwürdigen Zersetzungsproducte des Indigo's bekannt geworden ***), mit dem Anilin, welches aus $C_{12} N_2 H_{14}$ zusammengesetzt ist. Wenn wir in dieser künstlichen Basis die Existenz des Ammoniaks annehmen, so finden wir diess mit einem Kohlenwasserstoff verbunden, welcher aus $C_{12} H_8$ besteht.

$$C_{12} H_8 + N_2 H_6 = C_{12} N_2 H_{14}.$$

Ich will diesen Kohlenwasserstoff, den man noch nicht hat isoliren können, nicht mit einem besondern Namen bezeichnen. Nehmen wir nun an, dass sich dieser $^{12}/_8$ CH mit Salpetersäure verbindet, so werden wir ohne Zweifel dieselben Erscheinungen wahrnehmen müssen, welche wir bei allen Vereinigungen der Art zu beobachten pflegen, eine Zerlegung der Säure und der organischen Verbindung, um Wasser zu bilden. Wie die Ben-

*) Vgl. Journ. Bd. XX. S. 263.

**) Lehrbuch Bd. VIII. S. 61.

***) Journ. Bd. XX. S. 452.

insalpetersäure durch Wasserausscheidung entsteht, indem die Elemente der beiden Körper zur Bildung desselben verwendet werden, so auch hier. Aus dem $^{12}/_{8}$ CH wird Wasserstoff ausgeschieden, aus der Salpetersäure Sauerstoff. Da in der Pikrinsalpetersäure N_8 enthalten sind, so müssen 3 N_2O_5 zu $^{12}/_{8}$ CH getreten sein, $C_{12}H_8 + N_6O_{15}$; aus 2 Atomen Salpetersäure ist 1 O ausgetreten, um Wasser zu bilden, so dass wir $C_{12}H_4 + N_6O_{13} + H_4O_2$ haben.

Es unterscheidet sich diese Verbindung von den anderen dieser Art dadurch, dass hier 3 At. Salpetersäure hinzugetreten sind, während sonst nur 2 At. in die Verbindung einzugehen pflegen.

Dass jedoch ein Kohlenwasserstoff in der That in der Pikrinsalpetersäure enthalten ist, wird sehr wahrscheinlich dadurch, dass sich die Endpuncte der Zersetzungsreactionen meist durch Bildung von Kohlenwasserstoffen auszuzeichnen pflegen.

Wenn man der Benzoësäure die Eigenschaft raubt, sich zu verflüchtigen, indem man sie an eine Basis bindet, oder wenn man sie in gasförmigem Zustande zu stark erhitzt, so erhält man den Kohlenwasserstoff $^{12}/_{12}$ CH, das Benzin; einen ganz ähnlich zusammengesetzten erhält man durch dieselben Operationen aus der Zimmtsäure; durch Destillation der Steinkohlen erhält man einen dritten Kohlenwasserstoff, der dieselbe procentische Zusammensetzung zeigt, Laurent's Phen; aus denselben Körpern und einer Unzahl von organischen Verbindungen erhält man das Naphtalin. Ich will diese Classe von Kohlenwasserstoffen, zu denen endlich auch das Elayl gehört, nicht weiter aufzählen; ich wünsche nur darauf aufmerksam zu machen, dass diese Körper immer als Endresultate auftreten und so sehr mächtig der fernern Umwandlung oder Zerstörung widerstehen, und dass sie durch die verschiedenartigsten Reactionen hervorgerufen werden können. Das Elayl giebt dafür das schlagendste Beispiel. Eben so wie diese Kohlenwasserstoffe sich als Endproducte erzeugen, so auch der im Anilin, welcher nun auch durch die verschiedenartigsten Reactionen sich zu bilden vermag, und, wie es scheint, aus den verschiedenartigsten Körpern. Unverdorben stellte das Anilin durch blosse Destillation des Indigo's dar; es bildete sich hier $^{12}/_{8}$ CH nur durch Zersetzung der organischen Verbindungen durch Hitze; gleichzeitig wird Ammoniak ge-

bildet, beide Körper vereinigen sich und erzeugen das Anilin; Fritsche stellt es durch starkes Erhitzen der Anthranilsäure dar *), und derselbe Kohlenwasserstoff bildet sich wahrscheinlich als letztes Product bei der Zersetzung des Indigo's, des Aloëharzes, der Seide, des Salicins u. s. w. durch Salpetersäure, aber hier in Verbindung mit der Salpetersäure tretend; vielleicht ist er auch in dem Chlorindatmit $C_{12}H_8 + Cl_6O_2$ enthalten. Säuren können ihn nicht weiter zerstören, gegen Hitze leistet er gleichfalls sehr hartnäckigen Widerstand (vergleiche die pikrinsalpetersaure Baryterde), und fast nur Alkalien sind im Stande, ihn zu vernichten, indem neue Verbindungen hervorgerufen werden. Man müsste indessen, sollte diese Annahme gegründet sein, erwarten, dass durch Behandlung des Anilins mit Salpetersäure neben salpetersaurem Ammoniak auch Pikrinsalpetersäure entstände. Nach Fritsche bildet sich, wenigstens im ersten Augenblicke, eine andere Verbindung, aus der vielleicht später diese Säure entsteht; eben so müssten wir annehmen, das Anil vermuthlich auch aus anderen Körpern als aus dem Indigo erhalten zu können, und es wäre vielleicht möglich, dass einige der Unverdorben'schen Thierbasen auch Anilin als wesentlichen Bestandtheil enthielten.

Von den Salzen, welche ich in der Pikrinsalpetersäure untersucht habe, führe ich folgende an:

1) *Pikrinsalpetersaures Kali.*

Liebig, welcher dieses Salz ausführlich beschreibt (*Poggend. Ann. Bd. XIII. S. 203*) fand darin 16,21% K. Es muss bei dieser Bestimmung ein Verlust stattgefunden haben.

0,4585 Gr. wurden mit dem doppelte Gewichte Salmiak innig gemengt und geglüht, der Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure benetzt und geglüht. Es blieben 0,125 Gr. Chlorkalium oder 17,25% KO. Atomgewicht der Säure = 2821.

0,482 Gr., mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben

0,4825 Gr. $\ddot{C}$ und 0,041 Gr. $\dot{H}$ oder

27,30% C 0,81% H.

0,537 Gr. gaben bei 19° C. 27'' 10''' 66,5 Cb.C. N oder 15,70% N.

Diess führt zu der Formel: $C_{12}H_4N_6O_{13} + KO$.

*) Journ. Bd. XXIII. S. 79.

			Erdm. Md.
12 C =	900,00	26,90	27,30
4 H =	24,96	0,74	0,81
6 N =	531,12	15,87	15,70
13 O =	1300,00	38,85	38,94
KO =	589,91	17,64	17,25
	3346,00	100,00	100,00.

Atomgewicht der wasserfreien Säure = 2773.

Liebig hatte schon bemerkt, dass aus der verdünnten Auflösung des Salzes eine nicht gelb, sondern grün gefärbte Verbindung anschiesse. Erdmann, welcher diess Salz gleichfalls erhalten hatte, analysirte es, fand es jedoch fast übereinstimmend mit dem eben angeführten zusammengesetzt. Ich werde unten auf dieses Salz noch einmal zurückkommen.

2) Pikrinsalpetersaures Natron.

Das Salz krystallisirt gewöhnlich in feinen gelben Nadeln, welche in der Hitze kein Wasser abgeben und beim Glühen ziemlich heftig detoniren.

0,349 Gr. gaben 0,081 Chlornatrium oder 12,35% Natron.
Atgw. der Säure = 2773.

0,4765 Gr. gaben 0,111 Gr. Chlornatrium oder 12,41% Natron.
Atgw. der Säure = 2760.

Demnach besteht das Salz aus:

1 At. Säure =	2756,08	87,57
1 At. Natron =	390,90	12,43
	3146,98	100,00.

3) Pikrinsalpetersaures Ammoniak.

Wird die freie Pikrinsalpetersäure mit Ammoniak gesättigt, so erhält man auch aus der reinsten, fast farblosen Säure eine gelb gefärbte Flüssigkeit, welche bei einer Spur von *Nitramarsäure* *) indess sich der blutrothen Farbe nähert. Beim Abdampfen entweicht das überschüssige Ammoniak. Löst man den Rückstand in Wasser und dampft ihn ab, so krystallisirt

*) Siehe in einem der nächsten Hefte des Journals meine Abhandlung über die Einwirkung der Salpetersäure auf den Indigo.
Md.

das Salz in schönen gelben sechsseitigen Säulen, welche im Sonnenlichte prachtvoll alle Regenbogenfarben reflectiren. In gelinder Hitze schmilzt das Salz und verliert Ammoniak, während sich freie Säure sublimirt. Rasch erhitzt, brennt es mit schwacher Verpuffung ab.

Die Analyse des Salzes bietet eine Schwierigkeit dar, indem der grosse Stickstoffgehalt sehr leicht die Bildung von salpetriger Säure bewirkt. Ich habe den Strom von Sauerstoffgas nicht aufgeben wollen, da diese Methode nicht nur Bequemlichkeit, sondern auch grosse Sicherheit darbietet. Man kann indessen sehr leicht $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{3}$ der Röhre vorn mit metallischem Kupfer füllen, eine geringe Menge Sauerstoff hinzuströmen lassen und schnell etwas von der Substanz zersetzen, so dass der Sauerstoff selbst nicht das metallische Kupfer oxydiren kann; so ist man im Stande, die Verbrennung sehr sicher auszuführen. Zu Ende derselben kann man das ganze metallische Kupfer oxydiren, um alle Kohlensäure auszutreiben. Man kann auch statt des Sauerstoffes atmosphärische Luft anwenden. Alle folgenden Analysen sind auf diese Weise angestellt worden.

0,496 Gr. gaben 0,531 Gr. $\ddot{C}$ und 0,111 Gr. $\dot{H}$ oder
29,47$\frac{0}{0}$ C 2,49$\frac{0}{0}$ H.

0,270 Gr. gaben bei 27″ 6,5‴ B. 9° C. 50 Cb. C. N oder
22,40$\frac{0}{0}$ N.

Daraus folgt:

		Ber.	Gef.
12 C	= 900,00	29,20	29,47
12 H	= 74,87	2,42	2,49
8 N	= 708,16	22,96	22,40
14 O	= 1400,00	45,41	45,64
	3083,03	100,00	100,00.

Die Säure war aus Salicin dargestellt.

4) *Pikrinsalpetersaurer Baryt.*

Beim langsamen Erkalten krystallisirt dieses Salz aus seiner Auflösung in schönen gelben Prismen, welche Krystallwasser enthalten. Erhitzt man es, so verliert es einen Theil desselben bei 100—120°.

2,287 Gr. verloren dabei 0,243 Gr. Wasser oder 10,62$\frac{0}{0}$; stärker erhitzt, verliert es nur noch sehr wenig an Gewicht. Ich

be es bis 350° C. erhitzen können, ohne dass es explodirte. e gelbe Farbe war dabei in eine braune umgewandelt.

1,109 Gr. hatten dabei 0,124 Gr. verloren = 11,18%,
1,123 — — — 0,125 — — = 11,13%.

Dieser Verlust bestand nicht allein aus Wasser, sondern hatte sich eine ganz geringe Menge von Säure sublimirt. im Wiederauflösen blieb eine Spur eines äusserst schwer lichen braunen Pulvers zurück. Die filtrirte und abgedampfte üssigkeit gab das Salz mit der frühern Zusammensetzung und nen Eigenschaften wieder.

Wird das Salz schnell erhitzt, nachdem man das Krystallsser vorher ausgetrieben, so detonirt es ungemein heftig, mit lleuchtender, grüner, blendender Farbe abbrennend.

0,494 Gr. des krystallisirten Salzes wurden durch schwesaures Ammoniak gefällt; es wurden dabei erhalten 0,168 $\dot{B}a$ = 22,32% $\dot{B}a$.

0,4985 Gr. gaben 0,169 $\dddot{S}\dot{B}a$ = 22,25% $\dot{B}a$.

0,578 Gr. des bis 350° C. erhitzten und umkrystallisirten lzes gaben 0,196 $\dddot{S}\dot{B}a$ = 22,25% $\dot{B}a$.

Da es möglich war, in diesem Salze die Basis so sicher i bestimmen, so wählte ich es, die Zusammensetzung der Säu- zu bestätigen:

0,430 Gr. gaben 0,331 Gr. $\ddot{C}$ und 0,084 Gr. $\dot{H}$ oder
20,99% C 2,17% H.

Diess stimmt genau mit der Formel überein:

$C_{12}\, H_4\, N_6\, O_{13},\ \dot{B}a,\ 5\,aq.$

12 C =	900,00	21,05	20,99
14 H =	87,35	2,04	2,17
6 N =	531,12	12,42	
18 O =	1800,00	42,11	
$\dot{B}a$ =	956,88	22,38	22,27 Mittel
	4275,35	100,00	

ler

1 At. Baryt	= 956,88	= 22,38
1 At. Säure	= 2756,08	= 64,47
5 At. Wasser	= 562,40	= 13,15
	4275,36	= 100,00.

Vier Atome Wasser betragen 10,52%. Gef. 10,62%.

Das fünfte Atom Wasser wird erst abgegeben, wenn das

Salz sich mit Detonation zersetzt und, während wasserhaltige Säure vor der Detonation sublimirt, etwas basisches Salz gebildet wird. Liebig hat ein Salz untersucht, welches 1 At. Wasser enthielt; dieses besteht aus:

1 At. $\dot{B}a$	=	956,88	=	25,01
1 — Säure	=	2756,08	=	72,05
1 — Wasser	=	112,48	=	2,94
		3825,44		100,00.

Liebig erhielt aus 1,746 Gr. des Salzes 0,656 $\dddot{S}\dot{B}a$ = 24,68%.

In dem bis 350° C. erhitzten Salze fand ich, dass 0,441 Gr. des Salzes 0,168% $\dddot{S}\dot{B}a$ = 24,97% $\dot{B}a$ gaben. Es war kaum eine Spur des basischen Salzes eingemengt.

Um dieses basische Salz zu erhalten, braucht man nur das mehrere Stunden bis auf 350° C. erhitzte Barytsalz in Wasser aufzulösen; es bleibt sodann als ein braunes, in Wasser fast völlig unlösliches Pulver zurück, welches erhitzt mit grosser Gewalt detonirt. Die auf diese Weise gewonnenen Mengen sind indessen zu unbedeutend, als dass sie zu einer gründlichen Untersuchung hätten hinreichen können. Um mir es in grösserer Menge zu verschaffen, kochte ich das neutrale Barytsalz anhaltend mit einer verdünnten Auflösung von Aetzbaryt und wandelte auf diese Weise wirklich einen Theil des Salzes in das basische Salz um. Indessen da dieses in Wasser, selbst siedendem, fast völlig unlöslich ist, so gelang es nicht, dasselbe von dem sich dabei bildenden kohlensauren Baryt, durch die Kohlensäure der Luft erzeugt, völlig zu befreien. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit schossen sehr bald bräunlich gefärbte Krystalle an, welche indessen meistens aus dem neutralen Salz bestanden.

0,408 Gr. gaben 0,1465 Gr. $\dddot{S}\dot{B}a$ oder 23,19 $\dot{B}a$.

Nachdem das Kochen fortgesetzt worden war, wurde eine neue Portion abfiltrirt.

0,299 Gr. von dieser gaben 0,108 $\dddot{S}\dot{B}a$ oder 23,26 $\dot{B}a$.

Eine dritte Menge gab endlich noch nach langem Kochen:

0,358 Gr. Substanz 0,131 $\dddot{S}\dot{B}a$ oder 23,64 $\dot{B}a$.

Es ist also zwar fortwährend von der Basis aufgenommen worden, indessen entfernt sich die Zusammensetzung der dritten Portion nur wenig von dem neutralen wasserhaltigen Salze, welches 22,29% Ba enthält.

Es blieb somit nichts übrig, als eine grosse Quantität des neutralen Salzes eine sehr lange Zeit (14 Stunden) bei einer Temperatur von 350 — 370° zu erhalten und sodann aufzulösen, und das basische Salz, welches sich durch Sublimation der Säure (der wasserhaltigen) gebildet hatte, von dem noch unzersetzten neutralen durch Auflösung des letzteren abzuscheiden.

Das basische Salz bleibt als ein fast völlig unlösliches dunkelbraunes Pulver zurück, welches, bis zum anfangenden Glühen erhitzt, mit ganz ausserordentlicher Gewalt explodirt. Ich konnte mir nicht genug verschaffen, um die Zusammensetzung der Säure in diesem Salze auszumitteln; ich musste mich damit begnügen, den Gehalt an Baryterde darin zu bestimmen. Es folgte daraus, dass das Salz wasserfrei ist.

0,250 Gr. gaben, mit Schwefelsäure zersetzt, 0,155 Gr. schwefelsaure Baryterde oder 40,70%.

Daraus folgt die Zusammensetzung:

2 At. Baryterde	= 1913,76	= 40,98
1 At. Säure	= 2756,08	= 59,02
	4669,84	100,00.

Auf andrem Wege gelang es mir nicht, die basische Verbindung so rein zu erhalten.

Es ist übrigens sehr bemerkenswerth, wie kräftig dieses Salz dem zersetzenden Einfluss der Hitze widersteht. Nach einigen oberflächlichen Versuchen schätze ich die zur Zersetzung nothwendige Temperatur gegen 500 — 600° C.

5) *Pikrinsalpetersaure Strontianerde.*

Durch Kochen von kohlensaurer Strontianerde mit freier, aus Salicin bereiteter Säure wurde dieses Salz dargestellt, welches beim Erkalten der Lösung und beim Abdampfen in harten, sehr glänzenden Krystallen anschiesst. In Wasser, namentlich in kochendem, ist es sehr leicht löslich; sehr schwer in kochendem absolutem Alkohol. Dieser entzieht dem Salze zuerst Krystallwasser, wodurch die Krystalle trübe und undurchsichtig werden. Zündet man den Alkohol an, so brennt er mit rother

sprühender Flamme. Das Salz selbst explodirt in der Hitze sehr lebhaft, im Dunkeln mit blendender purpurrother Flamme. Bei sehr hoher Temperatur giebt es, nachdem es Krystallwasser verloren hat, wie das Barytsalz, Säure ab, welche sublimirt, und hinterlässt ein Gemenge des basischen und des neutralen Salzes, welches noch 1 At. Krystallwasser enthält.

Von dem krystallisirten Salze gaben 0,710 Gr., durch Schwefelsäure zersetzt, 0,207 $\dddot{S}\dot{S}r$ = 16,43% $\dot{S}r$.

Demnach besteht das Salz aus:

1 At. Strontian =	647,28	= 16,32
1 At. Säure =	2756,08	= 69,50
5 At. Wasser =	562,40	= 14,18
	3965,76	100,00.

0,565 Gr., bis auf 150° erhitzt, verloren 0,06375 Gr. Wasser = 11,29%. Diess entspricht 4 At. = 11,34% aq.

Wie das Barytsalz hinterlässt das stark erhitzte Strontiansalz ein unlösliches basisches Salz, welches braun gefärbt ist und gleichfalls mit sehr grosser Gewalt detonirt.

Auf dieselbe Weise wie bei dem Barytsalz erhielt ich von dem basischen Salze 0,305 Gr. Diese gaben, durch Schwefelsäure zerlegt, 0,173 $\dddot{S}\dot{S}r$ oder 31,93% Sr O.

Daraus folgt die Zusammensetzung:

2 At. Strontianerde	= 1294,56	= 31,96
1 At. Säure	= 2756,08	= 68,04
	4050,64	= 100,00.

6) Pikrinsalpetersaure Kalkerde.

Den beiden so eben beschriebenen Salzen ganz ähnlich verhält sich das Kalksalz. Es enthält gleichfalls fünf Atome Krystallwasser, welche mit derselben Hartnäckigkeit wie bei diesen zurückgehalten werden. Es unterscheidet sich von dem Baryt- und Strontiansalz durch leichtere Auflöslichkeit. Bei starkem Erhitzen liefert es ebenfalls ein basisches Salz. Ich habe nur die Menge der Kalkerde in dem krystallisirten Salze bestimmt.

0,852 Gr., durch oxalsaures Ammoniak gefällt, gaben heftig geglüht 0,0815 kaustische Kalkerde oder 9,56% $\dot{C}a$.

Daraus folgt:

1 At. Kalkerde	= 356,02	=	9,69
1 At. Säure	= 2756,08	=	75,01
5 At. Wasser	= 562,40	=	15,30
	3674,50		100,00.

7) Pikrinsalpetersaure Magnesia.

Leichter als alle diese erwähnten Salze löst sich das Magnesiasalz in Wasser auf; kochender Alkohol entzieht ihm gleichfalls zuerst das Krystallwasser und löst dann sehr wenig auf. Erhitzt verliert es zuerst das Wasser theilweise und detonirt sehr heftig. Auch dieses Salz scheint 5 At. Krystallwasser einzuschliessen.

(Fortsetzung folgt.)

XLIX.

Untersuchungen über den Moder.

Von

R. HERMANN.

(Fortsetzung der Bd. XXII. S. 81 abgebrochenen Abhandlung.)

Bisher kannte man das Humusextract wohl nur dem Namen nach. Man bezeichnete damit die Substanz, die Wasser aus Ackererde, Torf und dergleichen Stoffen auszog. Aber dieses sogenannte Humusextract konnte eben so gut aus humussauren oder quellsauren Salzen bestehen, als aus einem eigenthümlichen Extractivstoffe. Ich wurde auf diese Substanz zuerst bei Gelegenheit meiner Untersuchung des Tschornasems aufmerksam.

Als ich nämlich den absoluten Kohlegehalt des Tschornasems bestimmt hatte und davon den Kohlegehalt der abgeschiedenen Wurzeln, des Humins, der Humussäure, der Quellsäure und der Quellsatzsäure abzog, so bekam ich eine bedeutende Differenz. Der Tschornasem musste daher eine organische Substanz enthalten, die in Wasser und Alkalien löslich war, aber weder durch freie Essigsäure, noch durch essigsaures Kupferoxyd, weder aus der sauren, noch aus der durch Natron neutralisirten Flüssigkeit abgeschieden wurde. Diese Substanz nannte ich Humusextract. Doch war der Tschornasem eine zu zusam-

mengesetzte Materie, um hoffen zu können, daraus reines Humusextract abzuscheiden. Ich suchte daher nach einem andern Körper, der Humusextract in einfacherer Verbindung enthielt, und fand denselben im faulen Holze, das blos aus Nitrolin, Holzhumussäure und Humusextract, ohne alle Beimengungen von Quellsäure oder Quellsatzsäure besteht.

Zur Darstellung des Humusextractes bediente ich mich folgenden Verfahrens:

Grob gepulvertes faules Holz wurde mit einer Lauge von kohlensaurem Natron ausgekocht, die Lösung filtrirt, mit verdünnter Salpetersäure übersättigt und die Flüssigkeit von der ausgeschiedenen Holzhumusäure abfiltrirt. Diese braune Flüssigkeit giebt jetzt, nach Zusatz von salpetersaurem Bleioxyd und nach Uebersättigung mit Ammoniak, einen voluminösen Niederschlag von Humusextract-Bleioxyd. Dieser Niederschlag wurde ausgewaschen, noch feucht mit verdünnter Schwefelsäure angerührt, wobei man die Vorsicht brauchte, das Humusextract-Bleioxyd in Ueberschuss zu lassen, und endlich das Humusextract aus dem erzeugten schwefelsauren Bleioxyd mit Weingeist ausgezogen. Man erhielt dadurch eine braune Tinctur, die, im Wasserbade eingedampft, das Humusextract als einen kastanienbraunen, glänzenden, durchsichtigen Firniss zurückliess.

Das so dargestellte Humusextract hat einen zusammenziehenden bitterlichen Geschmack, der das Mittel hält zwischen dem Geschmacke mancher vegetabilischen Extracte und dem Gerbstoffe.

Weingeist von 80§ löst das Humusextract leicht auf. Aether löst dasselbe ebenfalls auf. Eine concentrirte wässrige Lösung des Humusextractes lässt sich mit viel Aether vermischen, ohne dass sich der Aether abscheidet. Setzt man aber sehr viel Aether zu der Lösung, so scheidet sich endlich der Ueberschuss des Aethers ab und erscheint dann von gelöstem Humusextract gelblich gefärbt, während die darunter befindliche Flüssigkeit viel Aether und den grössten Theil des Humusextractes zurückhält.

In Wasser ist das Humusextract leicht löslich. Diese Lösung erscheint jedoch gewöhnlich trübe von einem Extract-Absatz, der eine Art von Humussäure zu sein scheint, deren Natur noch auszumitteln ist, und der sich stets beim Eindampfen des Humusextractes erzeugt.

Ein Zusatz von verschiedenen Salzen und Säuren scheidet

das Humusextract aus seinen concentrirten wässrigen Lösungen als eine braune schmierige Substanz aus, die auf den ersten Blick grosse Aehnlichkeit mit manchen Harzen hat. Verdünnte Lösungen des Humusextractes werden weder von jenen Salzen noch von Alkalien oder Säuren niedergeschlagen.

Mit den alkalischen Erden, namentlich mit Aetzbaryt und Aetzkalk, verbindet sich das Humusextract zu etwas schwerlöslichen braunen Verbindungen, die Aehnlichkeit haben mit den entsprechenden Salzen der Humussäuren.

Kocht man gepulvertes faules Holz oder auch gewöhnliche Gartenerde mit Aetzkalk, so bekommt man eine braune Lösung, die grösstentheils aus Humusextract-Kalk besteht. Beim Einkochen dieser Lösung scheidet sich der Humusextract-Kalk, gemischt mit etwas holzhumussaurem Kalk, in Häuten aus der Flüssigkeit aus, die sich bei weiterer Concentration der Flüssigkeit am Boden des Gefässes als ein braunes Pulver ansammeln.

Das Humusextract verhindert, wie viele organische Säuren, die Fällung des Eisenoxyds und anderer Metalloxyde durch Aetzammoniak.

Das Humusextract wird durch neutrale Metallsalze aus neutralen Flüssigkeiten nicht niedergeschlagen, namentlich nicht durch neutrale Silber-, Kupfer-, Eisen- und Bleisalze.

Das Humusextract wird dagegen durch *basische* Bleisalze niedergeschlagen und durch *schwefelsaures* Kupferoxyd in dem Falle, wenn man der Flüssigkeit gleichzeitig Aetzammoniak zusetzt. Dagegen wird es nicht durch *essigsaures* Kupferoxyd gefällt, selbst nicht dann, wenn man der Flüssigkeit gleichzeitig Ammoniak in Ueberschuss zusetzt. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das Humusextract wesentlich von der Quellsäure, mit der es sonst leicht verwechselt werden könnte.

Erhitzt man das Humusextract in einem Destillationsapparate, so schmilzt es, giebt Wasser ab, schwillt auf, stösst weisse Dämpfe aus, die sich in der Vorlage zu empyreumatischen Producten verdichten, welche Humusextract enthalten, und verwandelt sich endlich in eine schwammige Kohle.

Das Humusextract gehört also zu den halbflüchtigen Substanzen, da sich ein Theil desselben bei der trocknen Destillation verflüchtigt, der grössere Theil aber zersetzt wird. Diese theilweise Flüchtigkeit des Humusextractes erklärt sein Vorkom-

men im Russ, im Holztheer und im Holzessig, in welchen Substanzen von Braconnot und von Berzelius extractartige Materien nachgewiesen wurden, die offenbar Humusextract waren. Namentlich passt die Beschreibung von Berzelius des von ihm im Holztheer und Holzessig aufgefundenen Extractivstoffes vollkommen auf das Humusextract.

Ich habe die Zusammensetzung des Humusextractes und seiner Verbindungen mit Bleioxyd und mit Kupferoxyd bestimmt.

Das Bleisalz wurde durch Fällung einer Auflösung von reinem Humusextract mit basisch-essigsaurem Bleioxyd dargestellt. Der Niederschlag war im feuchten Zustande nur wenig gefärbt. Beim Trocknen wurde er dunkler, umbrabraun. Die bei 80° R. getrocknete Verbindung zerfiel beim Verbrennen in:

Humusextract	60,00
Bleioxyd	40,00
	100,00.

Nimmt man an, dass diese Verbindung aus 2 Atomen Bleioxyd und 1 Atom Humusextract bestand, so wiegt das Atom Humusextract 4183,40.

Das Humusextract-Kupferoxyd wurde dargestellt durch Fällung einer Auflösung von Humusextract durch schwefelsaures Kupferoxyd und Ammoniak. Der Niederschlag wurde zur Trennung von etwas beigemengtem basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd nochmals in schwacher Salzsäure gelöst und von Neuem niedergeschlagen, wobei man die Vorsicht brauchte, nur die zuerst niedergefallenen Portionen des Humusextract-Kupferoxyds aufzusammeln und zur Analyse zu verwenden.

Das Humusextract-Kupferoxyd bildet im frisch gefällten Zustande einen aufgequollenen graugrünen Präcipitat. Beim Eintrocknen sintert er stark zusammen und wird dunkler, nämlich grünlich-braun.

Das bei 80° R. getrocknete Humusextract-Kupferoxyd enthält noch Wasser. Bei der Analyse gaben 100 Theile:

Humusextract	49,23
Kupferoxyd	35,00
Wasser	15,77
	100,00.

Diese Zusammensetzung entspricht einer Verbindung aus

1 At. Humusextract, 6 At. Kupferoxyd und 12 At. Wasser, denn eine solche Verbindung würde bestehen aus:

			In 100 Th.	
			Ber.	Gef.
1 At.	Humusextract	= 4221,4	49,39	49,23
6 -	Kupferoxyd	= 2974,2	34,80	35,00
12 -	Wasser	= 1350,0	15,81	15,77
1 At.	Humusextract-Kupferoxyd	= 8545,6	100,00	100,00.

Zur Analyse des Humusextractes selbst wurde das bei 80° R. getrocknete Humusextract-Bleioxyd verwandt. Man erhielt dabei für 100 Theile Humusextract:

Kohle	57,76
Wasserstoff	4,56
Sauerstoff	33,18
Stickstoff	4,50
	100,00.

Diese Zusammensetzung entspricht folgender Formel:

		Ber.	Gef.
C_{32}	= 2444,8	57,91	57,76
H_{32}	= 199,6	4,72	4,56
O_{14}	= 1400,0	33,18	33,18
N_2	= 177,0	4,19	4,50
1 At. Humusextract	= 4221,4	100,00	100,00.

Das Humusextract ist also nach demselben Typus zusammengesetzt wie die Humussäuren.

9) Ueber das Nitrolin.

Ich habe den Namen Nitrolin aus *nitrogenium* und *lignum* gebildet. Das Nitrolin bildet den Hauptbestandtheil des faulen Holzes. Man kann es daraus darstellen, wenn man recht mürbes faules Holz in einer hölzernen Reibschale zerreibt, das Pulver in feine Leinwand bindet und hierauf in Wasser ausknetet. Diese Operation hat zum Zweck, das Nitrolin von dem unzersetzten Holze zu trennen, was möglicher Weise noch in dem faulen Holze vorhanden war. Das Pulver, welches sich im Wasser absetzt, wird hierauf mit einer Lauge aus kohlensaurem Kali ausgekocht, wobei das Nitrolin ungelöst bleibt. Das so dargestellte Nitrolin ist eine geschmacklose, in Wasser, Säuren und Alkalien unlösliche nussbraune Substanz, die noch deutlich die Structur des Holzes zeigt. Wenn man es trocknet, so

sintert es stark zusammen, nimmt eine hornartige Beschaffenheit an und haftet in diesem Zustande so stark am Papier, dass man es nicht davon trennen kann, weshalb man es auch niemals auf dem Filter trocknen darf. Das hornartige Nitrolin lässt sich schwer pulvern und nimmt beim Reiben Glanz an.

Rücksichtlich seiner elementären Zusammensetzung zeichnet sich das Nitrolin durch seinen bedeutenden Stickstoffgehalt aus, der es der Zusammensetzung mancher Thierstoffe, namentlich der des Proteïns, nähert. Dadurch unterscheidet sich das Nitrolin auch auffallend von dem Holze und dem Humin, Substanzen, mit denen das Nitrolin bisher verwechselt wurde.

Bei der Analyse gaben 100 Theile Nitrolin:

Kohle	57,20
Wasserstoff	6,32
Sauerstoff	24,28
Stickstoff	12,20
	100,00.

Ich vermuthe, dass das Nitrolin der Formel $C_{28}H_{40}O_9N_5$ entspricht und dass es nach folgender Gleichung entsteht:

$$\underset{\text{Holz}}{12(C_3H_4O_2)} + N_5 + O_5 = \begin{cases} 1(C_{28}H_{40}O_9N_5) = \text{Nitrolin}, \\ 4(\quad H_2\ O\quad) = \text{Wasser}, \\ 8(C\quad O_2\quad) = \text{Kohlensäure}. \end{cases}$$

Hiernach würden also 12 At. Holz aus der Atmosphäre 5 At. Sauerstoff und 5 At. Stickstoff aufnehmen, dagegen 4 At. Wasser und 8 At. Kohlensäure abgeben und 1 At. Nitrolin erzeugen. Doch ist diese Ansicht noch nicht hinreichend begründet.

Anhang.

Ueber die Entstehung der Ackererde oder anderer moderhaltiger Erdgemenge und über ihre Befruchtung durch Düngung, Brache und Fruchtwechsel.

Wenn man Urerde, das ist verwittertes Gestein, namentlich aus einem Gemenge von Sand, Lehm, Thon, Mergel u. s. w. bestehend, mit organischen Substanzen mischt und diese Mischung der gleichzeitigen Einwirkung von Wärme, Luft und Wasser aussetzt, so verfaulen oder vermodern die organischen Substanzen. Sie erzeugen dabei Kohlensäure, Salpetersäure,

hosphorsäure, Ammoniak und ein Gemisch vieler anderer Sub-
anzen, die man gewöhnlich mit der Benennung von Moder
ler Humus umfasst und deren einzelne bis jetzt entdeckte Be-
andtheile ich in vorstehender Abhandlung aufgeführt habe. Es
ntsteht also bei diesem Processe ein phosphorsaure und salpe-
rsaure Salze enthaltendes Gemenge von Humus mit Sand und
ehm, oder, was dasselbe bedeutet, Ackererde, Dammerde,
flanzenerde, Tschornasem. — Dies ist die oberflächliche Theorie
er Entstehung der Ackererde. Jetzt wollen wir aber diesen
rocess noch specieller in's Auge fassen. Bei der natürlichen
ildung von Dammerde spielen thierische Substanzen eine sehr
ntergeordnete Rolle, Pflanzenreste dagegen die Hauptrolle. Wel-
hes sind nun und woraus bestehen in chemischer Hinsicht jene
flanzenreste?

Im Leben der Pflanze thut sich hauptsächlich eine Ten-
enz kund: die Samenbildung. Ist der Same gereift, so ster-
en die Pflanzen entweder ganz ab oder beginnen wenigstens
en Winterschlaf. Nach der Samenbildung fallen also Wur-
elstöcke, Stengel, Blätter oder Holz der Erde, mithin der Hu-
musbildung anheim und bereiten dadurch dem Samen und der
araus hervorkeimenden neuen Generation Ruhestätte, Wurzel-
aum und Nahrung. — Es ist also hauptsächlich jene chemische
inheit, die Holzfaser, welche dem Processe der Humusgäh-
ung zur Grundlage dient; es ist daher für eine wissenschaft-
che Erklärung dieses Processes die erste Bedingung, die Pro-
ucte kennen zu lernen, die das Holz bei seiner Fäulniss erzeugt.

Zur Fäulniss des Holzes gehört, eben so wie zur Moder-
ildung, gleichzeitige Einwirkung von atmosphärischer Luft,
Wasser und Wärme. Unter diesen Umständen verändert sich
as Holz zuerst in eine braune zerreibliche Masse, das faule
Holz, die grösstentheils aus Nitrolin besteht. Bei dieser Ver-
änderung verliert das Holz etwas seines Kohlenstoffes als Koh-
lensäure und etwas seines Wasserstoffes und Sauerstoffes als
Wasser und nimmt dagegen Stickstoff und Sauerstoff aus der
uft auf. Das Holz, welches ursprünglich in 100 Th. aus:

Kohlenstoff	50,48
Wasserstoff	5,49
Sauerstoff	44,03
	100,00

bestand, hat sich jetzt in Nitrolin verwandelt, einen Körper, der in 100 Th. besteht aus:

Kohlenstoff	57,20
Wasserstoff	6,32
Sauerstoff	24,28
Stickstoff	12,20
	100,00.

Diese Umwandlung des Holzes in Nitrolin ist in mehr als einer Hinsicht merkwürdig, besonders deshalb, weil sie ein ganz neues Licht auf die gleichzeitig befruchtende und düngende Wirkung der Pflanzenreste wirft. Beide Beziehungen werden aus nachfolgender Entwickelung der weiteren Veränderungen klar werden, die das Nitrolin bei seiner fortgesetzten Zersetzung erleidet. Bleibt nämlich das Nitrolin der fortdauernden Einwirkung von Luft, Wasser und Wärme ausgesetzt, so zerfällt es in Holzhumussäure, in Humusextract und in Ammoniak. Später verwandelt sich die Holzhumussäure einestheils durch Abgabe von Wasser in Quellsatzsäure und anderntheils durch Aufnahme von Sauerstoff in Quellsäure. Auf diese Weise erzeugt das Nitrolin während seiner Humusgährung alle Substanzen, die bisher in dem Moder nachgewiesen wurden und von denen es schon hinreichend erwiesen ist, dass sie die hauptsächlichste Wurzelnahrung der Pflanzen ausmachen; auf diese Weise wirkt es befruchtend oder humusbildend auf diejenigen Bodenarten, denen es in seiner Grundform, als holzige Pflanzenreste, beigemengt wurde.

Das Nitrolin bildet aber nicht allein Humus, es wirkt auch düngend auf den Boden. Hier muss ich aber erst den Begriff erläutern, den ich mit dem Worte Düngung verbinde. Ich brauche dieses Wort gleichbedeutend mit *humuslösend*. Es giebt reiche Bodenarten, wie sogenannter erschöpfter Tschornasem, die noch eine grosse Menge von Humus enthalten, die aber doch nur kärgliche Ernten geben. Ein solcher Boden kann, wie ich mich selbst durch Analysen überzeugt habe, noch 10§ Humus, mit allen denselben charakterisirenden Bestandtheilen wie Humussäuren, Humusextract, Quellsäuren und Quellsatzsäuren, enthalten und doch unfruchtbar sein. Was fehlt aber einem solchen Boden? Antwort: Lösungsmittel für den noch so reichlich darin enthaltenen Humus. Wird daher ein solcher Boden mit

Thierresten, Pflanzenresten oder Nitrolin, Pflanzenasche, Kalk, Gips u. s. w., mit einem Worte mit Alkalien oder mit solchen Körpern, die bei ihrer Zersetzung Alkalien erzeugen können, vermischt, so wird er wieder fruchtbar und zwar dadurch, dass die entweder unmittelbar beigemischten oder später aus den Thier- und Pflanzenresten entwickelten Alkalien den Humus löslich, d. i. von den Pflanzen absorbirbar machten *).

Alle Düngungsmittel sind also auch Lösungsmittel für den in der Erde schon angehäuften Humus. Doch zerfallen sie je nach der anderweitig abweichenden Art ihrer Wirkung in folgende Unterabtheilungen:

1) in animalische Düngungsmittel oder Thierreste; dieses sind solche, die bei gleichzeitiger Humusbildung vermöge ihrer bald und reichlich erfolgenden Ammoniak-Entwickelung auf den in dem Boden noch vorhandenen Humus kräftig lösend wirken und daher rasch, aber wenig anhaltend düngen;

2) in vegetabilische Düngungsmittel oder Pflanzenreste; dieses sind solche, die bei gleichzeitiger Humusbildung langsamer Ammoniak entwickeln und daher weniger schnell, aber länger anhaltend düngen;

3) in mineralische Düngungsmittel oder Pflanzenasche, Kalk, Gips, Düngesalz u. s. w. Diese erzeugen keinen Humus, sondern sind reine Lösungsmittel für den in der Erde schon vorhandenen Humus.

Das Nitrolin wirkt also auf den Boden nicht allein humusbildend, sondern auch humuslösend, also ganz ähnlich wie animalische Substanzen. Diese gleiche Wirkungsart so heterogener Körper, wie Pflanzenstoffe und Thierstoffe, erklärt sich nur durch die merkwürdige Metamorphose, welche das Holz in Berührung mit Luft bei der Fäulniss erleidet, oder durch die bei der Nitrolinbildung stattfindende Stickstoff-Assimilation. Diese Erscheinung ist so eigenthümlicher Art und erlaubt einen so tiefen

*) Ich bin im Stande, einen Versuch anzuführen, der diese Ansicht auf eine augenscheinliche Weise direct bestätigt. Mein verehrter Freund, Hr. Schlippe, besäete erschöpften Tschornasem mit Hafer und erhielt dabei nur kümmerliche Pflanzen. Nachdem er aber denselben Tschornasem mit Aetzammoniak befruchtet hatte und dann besäete, erhielt er Pflanzen, die sich durch ihre kräftige Constitution auffallend von jenen unterschieden.

Blick in den bewunderungswürdigen Haushalt der Natur, dass ich sie der Aufmerksamkeit der Naturforscher noch ganz besonders empfehlen möchte. — Nachdem das Nitrolin gebildet ist, gehen die Processe seiner Verwandlung ihren gewöhnlichen Gang und erklären sich aus der Aehnlichkeit der Zusammensetzung des Nitrolins mit Thierstoffen, namentlich mit der des Proteïns, was aus einer Vergleichung der Zusammensetzung beider Körper anschaulicher werden wird. 100 Theile beider Körper bestehen aus:

	Nitrolin.	Proteïn nach Mulder.
Kohlenstoff	57,20	55,20
Wasserstoff	6,32	7,00
Sauerstoff	24,28	21,80
Stickstoff	12,20	16,00
	100,00	100,00.

Nachdem ich in kurzen Zügen die Veränderungen geschildert habe, die das Holz bei der Fäulniss an der Luft erleidet, so müssen wir auch noch die Veränderungen in's Auge fassen, denen die Pflanzenreste bei der Fäulniss unter Wasser oder bei der Torfbildung unterworfen sind. Weil hierbei die Einwirkung der atmosphärischen Luft durch das dazwischen lagernde Wasser beschränkt wird, so bildet sich hierbei kein Nitrolin. Die Pflanzenreste zerfallen dagegen unter Entwickelung von Kohlensäure und von Sumpfluft in eine Art von Quellsatzsäure, die ich Torfsäure genannt habe, grösstentheils aber in Humin, eine Substanz, die in Alkalien unlöslich, mithin auch unfruchtbar ist. Da also bei der Torfbildung kein Nitrolin erzeugt wird, so kann sich dabei auch weder Humusextract noch Holzhumussäure bilden. Diess ist der Grund, weshalb der Torf- oder jeder andere torfähnliche saure Sumpfboden unfruchtbar ist. Wenn man dagegen solchen Boden mit Erde oder mit Asche oder Alkalien mischt, oder ihn nach Ableitung des Wassers gut auflockert und ihn dadurch der Einwirkung der atmosphärischen Luft aussetzt, so kann er fruchtbar gemacht werden, und zwar dadurch, dass sich im erstern Falle torfsaure und torfquellsaure Alkalien und Erden bilden, die eine mässige Fruchtbarkeit zu besitzen scheinen, in dem andern Falle aber dadurch, dass die im Moorboden stets reichlich enthaltenen, noch

unveränderten Pflanzenreste durch die Einwirkung der Luft Nitrolin bilden, folglich später unter Ammoniakbildung in fruchtbaren Humusboden zerfallen.

Diess sind in der Kürze meine Erfahrungen und Ansichten über die Entstehung des Humus und über den Unterschied zwischen fruchtbarer Ackererde und saurem Moorboden. Ich habe denselben nur noch einige Bemerkungen über die Wirkungen der Brache und des Fruchtwechsels auf die Beschaffenheit der Ackererde beizufügen.

Die Wirkungen der Brache zerfallen in 2 Momente, nämlich in die Wirkungen der Luft auf die in der brachliegenden Erde noch vorhandenen unzersetzten Pflanzenreste und in die Vermehrung dieser Pflanzenreste durch die wilde Vegetation. Die Brache ist also in mehreren Beziehungen eine natürliche Gründüngung. Sie wird um so wirksamer sein, je mehr der Boden Bestandtheile enthält oder erzeugt, die der Nitrolinbildung und Humusgährung fähig sind. Am kräftigsten wird also die Brache auf einen Boden wirken, der sich dabei mit einer reichen Vegetation bekleidet. Dürrer Sandboden wird auch durch die längste Brache nicht fruchtbar gemacht werden können. Dagegen ist die Brache das beste Mittel, den Tschornasem zu befruchten. Sie ist für den Tschornasem sogar der Düngung mit animalischen Stoffen vorzuziehen, weil derselbe bei seinem Reichthum an Humus mit dem aus den thierischen Stoffen zu schnell und reichlich entwickelten Ammoniak eine zu üppige Vegetation erzeugt. Das Getreide schiesst daher auf dem mit animalischen Stoffen gedüngten Tschornasem zu sehr in Halm und Blätter, legt sich deshalb zu leicht und verfault daher nicht selten bei nassen Witterung auf den Feldern. Doch wünsche ich bei dieser Gelegenheit noch darauf aufmerksam zu machen, dass der Tschornasem ausser der Brache auch noch durch die oben sub ... aufgeführten und namentlich in Russland noch viel zu wenig angewandten *mineralischen Düngungsmittel* befruchtet werden könnte. Ich bin überzeugt, dass eine zweckmässig geleitete Anwendung von Gips, Asche, Düngesalz u. s. w. die Brache des Tschornasems ersetzen könnte. Gips ist ein in Russland häufig vorkommendes Mineral und würde bei uns überall mit geringen Unkosten zu haben sein, und Asche wird nicht allein in allen Wirthschaften erzeugt, sondern könnte auch noch aus-

serden in grosser Menge durch Verbrennen des sonst ganz unbrauchbaren Kartoffelkrautes, so wie des Krautes von Haidegrütze und anderen Vegetabilien, erzeugt werden.

Jetzt noch ein Wort über die Wirkungen des Fruchtwechsels auf die Beschaffenheit der Ackererde. Jeder Landwirth kennt die positive Thatsache, dass ein Boden, der bei fortgesetztem Anbau einer und derselben Pflanzenart nur noch kümmerliche Ernten gab, eine andere Pflanzenart doch noch reichlich zu nähren vermag. Diese Thatsache, die zur Begründung der verschiedenen Fruchtwechselsysteme Veranlassung gab, suchte man besonders durch die bekannte Hypothese von Decandolle zu erklären. Ich gestehe, dass ich nicht zu den unbedingten Anhängern dieser Theorie gehöre und dass ich den Einwürfen Dumas's, Schmalz's u. A. beistimme. Demnach scheint es mir, dass die günstigen Wirkungen des Fruchtwechsels keineswegs allein auf schädlichen oder nützlichen Wirkungen hypothetischer Wurzelexcretionen beruhen, sondern dass dabei noch andere Umstände mitwirken. Als Beitrag zur Begründung einer neuen Ansicht über diesen Gegenstand erlaube ich mir noch, auf die grosse Verschiedenheit der im Moder enthaltenen Substanzen aufmerksam zu machen. Ist es nicht wahrscheinlich, dass verschiedene Pflanzen dem Moder verschiedene Substanzen entziehen dürften? Demnach würde eine und dieselbe Pflanzenart, oft hinter einander auf demselben Felde gebaut, den ihr zusagenden Moderbestandtheil verzehrt haben, während eine andere ihr folgende Pflanzenart in den zurückbleibenden Modersubstanzen noch Bestandtheile findet, die sie zu nähren vermögen. Wenn sich diese Ansicht bestätigen sollte, so würde sich den landwirthschaftlichen Chemikern ein weites Feld der Thätigkeit eröffnen, denn sie hätten dann die Beziehungen der einzelnen Bestandtheile des Moders zu den verschiedenen, dem Anbau unterworfenen Pflanzenarten auszumitteln. Sie könnten dann, nach Beseitigung dieser Vorarbeiten, auch umgekehrt aus den Bestandtheilen eines gegebenen Bodens auf die Pflanzenart schliessen, die derselbe am reichlichsten nähren würde.

L.

Ueber die Einwirkung des Kali's auf Campher.

Von

DELALANDE.

(Ann. de Chim. et de Phys. Jan. 1841. p. 120.)

Indem ich von dem Gesichtspuncte ausging, der Dumas nd Stass bei ihren Untersuchungen über die Alkohole geleitet at, untersuchte ich, ob der Campher, welcher einige denen ieser Classe von Körpern analoge Reactionen hat, sich eben so nter dem Einflusse des Kali's verhielte. Zu diesem Zwecke itete ich einen Strom von Campherdampf über eine Säule eis Gemenges von Kali und Kalk, die zusammen geschmolzen, chher in kleine Stücke zerstossen und bei ungefähr 300 bis 10° erhitzt worden waren. Der Campher verband sich ganz it dem Kali, es entwickelte sich aber kein Gas. Das Geenge wurde mit siedendem Wasser behandelt. Die filtrirte üssigkeit wurde durch eine Säure gesättigt und setzte eine ine weisse krystallinische Substanz ab, welche nach dem 'aschen und Trocknen destillirt werden konnte, ohne einen ückstand zu lassen.

Das auf diese Weise erhaltene Product krystallisirt sehr it in Alkohol und besonders in einem Gemenge von Alkohol d Aether. In diesem Zustande ist seine Consistenz mit der s Camphers vergleichlich. Diese Säure röthet das Lakmusapier schwach, sie sättigt die Basen ganz gut. Die Analysen, elche ich damit angestellt habe, leiteten mich auf die Formel $_{20}H_{36}O_4$. Das ist die des Camphers nebst 2 Aeq. Wasser. aher äussert das Kali auf den Campher nicht dieselbe Wirung wie auf die Alkohole. Der Campher gehört einer eintthümlichen Gruppe an, in die ohne Zweifel sich eine grosse nzahl von Körpern reihen wird, welche die grösste Analogie it ihm haben.

Die Campholsäure, denn so benenne ich diesen neuen Körer, bietet viel Interesse dar, nicht allein wegen der bei ihrer ildung vorkommenden Umstände, sondern auch wegen der ehr merkwürdigen Umwandlungen, die man sich davon verrechen konnte. Unglücklicher Weise konnte ihre Untersuchung

nicht so vollständig sein wie ich es wünschte, da ihre Bereitung nicht so leicht war, als ich anfangs geglaubt hatte. In der That erfordert es viel Mühe, um die Campholsäure zu erhalten, indem man Campher auf kalihaltigen Kalk unter dem gewöhnlichen Luftdrucke reagiren lässt. Soll es gelingen, so sind sehr eigenthümliche Umstände der Temperatur dazu erforderlich. Nimmt man dagegen die Operation in einer verschlossenen Röhre vor, so erhält man die Reaction, durch welche die neue Säure erzeugt wird, weit leichter. Wenn man mehrere Male nach einander Campherdampf von einem Ende der Röhre zum andern gehen und ihn so auf das zuvor erhitzte alkalische Gemenge wirken lässt, so wird endlich ein beträchtlicher Theil der Substanz angegriffen und man darf hoffen, 5—6 Gr. gereinigte Säure von dem Inhalte einer Analysenröhre zu erhalten. Es ist wohl einleuchtend, dass man besonders durch die Nothwendigkeit in Verlegenheit gesetzt wird, den Versuch unter starkem Drucke, welcher im Innern der Gefässe eintritt, vorzunehmen. Nicht immer kann man das Zerbersten derselben und das Herumschleudern der Producte verhüten.

Die Campholsäure kommt bei 80° in Fluss und siedet gegen 250° C., ohne sich zu verändern. Sie ist unlöslich in Wasser, dem sie dessenungeachtet einen geringen aromatischen Geruch ertheilt. Alkohol und Aether lösen sie dagegen in grosser Menge auf.

I. 0,300 Gr. Campholsäure, durch blosses Fällen erhalten, gaben 0,288 Wasser und 0,768 Kohlensäure.

II. 0,300 Gr. derselben, die aber zuvor sublimirt waren, gaben 0,286 Wasser und 0,767 Kohlensäure.

III. 0,300 Gr. eines neuen Productes, welches nicht allein sublimirt, sondern auch aus Alkohol krystallisirt und nachher geschmolzen worden war, gaben 0,290 Wasser und 0,767 Kohlensäure.

Aus diesen drei Analysen lässt sich folgende Zusammensetzung ableiten:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	70,83	70,74	70,74
Wasserstoff	10,63	10,58	10,73
Sauerstoff	18,54	18,68	18,53
	100,00	100,00	100,00.

Diese Verbindung, nach der Formel $C_{20}H_{32}O_2 + H_4O_2$ oder $C_{20}H_{36}O_4$ berechnet, würde sein:

C_{20}	=	1530,4	71,02
H_{36}	=	225,0	10,40
O_4	=	400,0	18,58
		2155,4	100,00.

Campholsaures Silberoxyd. Dieses Salz, durch Zersetzung des neutralen campholsauren Ammoniaks vermittelst des neutralen salpetersauren Silberoxyds erhalten, zeigt sich in Gestalt käsiger weisser Flocken, die sehr geneigt sind, salpetersaures Silberoxyd einzuschliessen. Um es rein zu haben, muss es getrocknet, gepulvert und von Neuem gewaschen werden.

I. 0,316 Gr. dieses Salzes liessen 0,122 metallisches Silber beim Verbrennen.

II. 0,735 Gr. desselben Salzes gaben 0,412 Wasser und 1,159 Kohlensäure.

Man erhält daher:

Kohlenstoff	43,6
Wasserstoff	6,2
Silber	38,6
Sauerstoff	11,6
	100,0.

Wenn man die Zusammensetzung dieses Salzes nach der Formel $C_{20}H_{34}O_3, AgO$ berechnet, so erhält man:

C_{20}	=	1530,4	43,78
H_{34}	=	212,5	6,00
Ag	=	1351,6	38,68
O_4	=	400,0	11,54
		3494,5	100,00.

Campholsaurer Kalk. Dieses Salz ist schneeweiss, krystallinisch, löslich in Wasser, weit mehr in der Kälte als in der Wärme.

Man erhält ihn im Zustande der Reinheit, wenn man reine Campholsäure mit Ammoniak im Ueberschusse behandelt, nachher aber in die fast siedende Flüssigkeit eine Auflösung von Chlorcalcium giesst.

Der campholsaure Kalk fällt in Gestalt eines krystallinischen Pulvers nieder. Man wäscht ihn mit siedendem Wasser und trocknet ihn bei 100°.

0,4 Gr. mit der grössten Sorgfalt bereitetes Salz gaben 0,327 Wasser und 0,835 Kohlensäure.

1,204 Gr. gaben 0,415 schwefelsauren Kalk.

Woraus sich ergiebt:

Kohlenstoff	57,7
Wasserstoff	9,0
Sauerstoff	19,1
Kalk	14,2.

Wenn man den Kohlenstoff um die nöthige Menge vermehrt, nach der Annahme, dass der Kalk nach dem Verbrennen ganz im Zustande von neutralem kohlensaurem Kalk zurückgeblieben ist, so erhält man:

Kohlenstoff	60,75
Wasserstoff	9,00
Sauerstoff	16,05
Kalk	14,20
	100,00.

Die Formel $C_{20}H_{36}O_4$, CaO giebt:

C_{20} =	1530,4	60,9
H_{36} =	224,6	8,9
O_4 =	400,0	16,0
CaO =	356,0	14,2
	2511,0	100,0.

Die eben angeführten verschiedenen Analysen berechtigen, wie man sieht, für die vom Campher abgeleitete neue Säure die Formel $C_{20}H_{34}O_3$, H_2O anzunehmen.

Wirklich würde man haben:

$C_{20}H_{34}O_3, H_2O$	Campholsäure;
$C_{20}H_{34}O_3, CaO, H_2O$	campholsaurer Kalk;
$C_{20}H_{34}O_3, AgO$	campholsaures Silberoxyd.

Ich unterwarf diese Resultate nochmals einer Controle, indem ich die Dichtigkeit des Dampfes von der Campholsäure bestimmte. Folgendes sind die Resultate des Versuches:

Gewichtsüberschuss des Ballons	0,517 Gr.
Rauminhalt des Ballons	201 Cb. C.
in dem Ballon zurückgebliebene Luft	0
Temperatur des Bades, auf das Luftthermometer reducirt	287°

Barometerstand 0,760 Mm.
Thermometerstand 14°.
Hieraus ergiebt sich:
Gewicht des Litre Dampf 7,871 Gr.
Dichtigkeit 6,058.
Durch Rechnung findet man:
) Vol. Kohlendampf = 16,864
} - Wasserstoff = 2,477
| - Sauerstoff = 4,410
1 23,751
4 = 5,938 berechn. Dichtigkeit.

Campholen.

Die Wirkung, welche die wasserfreie Phosphorsäure auf e Campholsäure äussert, scheint mir eine besondere Erwähnung zu verdienen. Wirklich scheint die wasserfreie Phosphorsäure hier nicht dadurch zu reagiren, dass sie sich blos r Elemente des Wassers bemächtigt, wodurch ein Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{28}$, das ist Camphogen, entstehen würde. Der ersuch bestätigte diese Vermuthung nicht.

Wenn man Campholsäure über wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so erhält man eine Flüssigkeit, welche, durch eine neue estillation gereinigt, bei der festen Temperatur von 135° C. edet.

Folgendes sind die Resultate der Analysen dieses Körpers:

I. 0,212 Gr. gaben 0,248 Wasser und 0,668 Kohlensäure.
II. 0,275 Gr. gaben 0,315 Wasser und 0,868 Kohlensäure.

Woraus folgt:

	I.	II.
Kohlenstoff	87,2	87,3
Wasserstoff	12,9	12,7
	100,0	100,0.

Die analysirte Substanz ist offenbar ein Kohlenwasserstoff. as Atomenverhältniss zwischen dem Kohlenstoff und dem Wasserstoff ist nicht einfach genug, als dass es aus den Analysen f eine ganz bestimmte Weise hervorgehen könnte.

C_4	= 306,08	87,5
H_7	= 43,75	12,5
	349,83	100,0.

$C_4 \frac{1}{2}$	=	344,34	87,4
H_8	=	50,00	12,6
		394,34	100,0.

Aber die Dichtigkeit des Dampfes dieser Flüssigkeit zeigt, dass dieses letztere Verhältniss das richtige ist, und leitet auf die Formel $C_{18}H_{32}$ für diesen neuen Kohlenwasserstoff.

Folgendes sind die Resultate des Versuches:

Gewichtsüberschuss des Ballons	0,194 Gr.
Temperatur des Bades, auf das Luftthermometer reducirt	190° C.
Rauminhalt des Ballons	178 Cb. C.
Barometerstand	0,753 Mm.
Thermometerstand	17° C.
in dem Ballon zurückgebliebene Luft	43 Cb. C.

Woraus sich ergiebt:

Gewicht des Litre Dampf	5,655
Dichtigkeit	4,352.

Man hat bei der Berechnung:

18 Vol. Kohlendampf	=	15,1776	
32 - Wasserstoff	=	2,2016	
		17,379	
berechnete Dichtigkeit		$\frac{17,379}{4}$	= 4,344.

Wenn man diese Formel mit der der Campholsäure vergleicht, erhält man die Gleichung

$$C_{20}H_{36}O_4 - H_4O_2 - C_2O_2 = C_{18}H_{32},$$

um sich von der Bildung des erhaltenen Kohlenwasserstoffes Rechenschaft geben zu können.

Campholon.

Bei der Destillation des campholsauren Kalkes wurde ein Oel gesammelt, das, nachdem es so sehr, als die geringe Menge von angewandter Substanz es gestattete, gereinigt worden war, Campholon zu sein schien.

0,263 Gr. gaben 0,275 Wasser und 0,787 Kohlensäure, woraus sich ergiebt:

Kohlenstoff	82,8
Wasserstoff	11,6
Sauerstoff	5,6
	100,0.

Das Campholon $C_{19}H_{34}O = C_{20}H_{34}O_3 - C_1O_2$ müsste ent-
lten:

C_{19}	= 1453,8	82,3
H_{34}	= 212,5	12,0
O	= 100,0	5,7
	1766,3	100,0.

Die von Frémy erhaltene Zusammensetzung des Cam-
rons entfernt sich zu sehr von den zuvor angegebenen Zah-
n, als dass diese beiden Producte verwechselt werden könn-
n *).

LI.

Ueber die Gährungsfähigkeit der Zucker-arten.

Von

H. ROSE.

(Aus den Ber. der Berl. Academie.)

Zwischen der Gährungsfähigkeit des Rohrzuckers und des
raubenzuckers findet ein bedeutender Unterschied statt, den
an bis jetzt ganz übersehen zu haben scheint; wenigstens wird
keinem chemischen und technischen Lehrbuche desselben Er-
ähnung gethan. Die Auflösung des Traubenzuckers gebraucht
imlich, um in die geistige Gährung übergehen zu können, nur
ne sehr geringe Menge von Ferment, die des Rohrzuckers
ngegen eine sehr bedeutende. Hat man gleiche Mengen von
ohrzucker und von Traubenzucker in gleichen Mengen von
stillirtem Wasser aufgelöst, so gehört wenigstens eine 8 mal
össere Menge von demselben Ferment dazu, um die Auflö-
ing des Rohrzuckers in die geistige Gährung zu versetzen,
s nöthig ist, um in der des Traubenzuckers dieselbe Verän-
erung hervorzubringen.

*) Die Versuche von Delalande waren nach dem früher bei
rganischen Analysen gebräuchlichen Verfahren angestellt worden.
r hatte sie nach dem Atomgewichte des Kohlenstoffes von Ber-
elius berechnet. Wir wollten an seiner Abhandlung nichts än-
ern, denn wir hegten keinen Zweifel an der Richtigkeit der von
m für die Campholsäure angenommenen Formel.
(R. d. Ann. d. Chim.)

Durch die Einwirkung der grössern Menge von Ferment wird der Rohrzucker in Traubenzucker verwandelt, und dieser scheint daher von allen Substanzen allein nur die Fähigkeit zu haben, durch Ferment in Kohlensäure und in Alkohol zu zerfallen.

Setzt man die Auflösung von Rohrzucker in Gährung und unterbricht dieselbe, lange bevor sie beendet ist, durch Hinzufügung einer bedeutenden Menge von starkem Alkohol, so findet man, dass der durch die Gährung noch unzersetzte Theil des Zuckers in Traubenzucker verwandelt ist.

Die Gährungsfähigkeit des Rohrzuckers beruht also auf denselben Gründen, aus welchen Stärkemehl, viele Gummiarten und Milchzucker unter gewissen Umständen der geistigen Gährung unterworfen werden können. Sie verwandeln sich erst durch den Einfluss verschiedener Stoffe in Traubenzucker. Aber von allen Pflanzenstoffen, welche in Traubenzucker verwandelt werden können, ist unstreitig wohl der Rohrzucker der, bei dem diese Umwandlung am leichtesten und schnellsten geschieht. Deshalb wird die geistige Gährung durch ihn so leicht bedingt, dass man ihn zu den gährungsfähigen Zuckerarten gerechnet hat. Er kann indessen auf den Namen einer Substanz, die in die geistige Gährung übergehen kann, nicht mehr Anspruch machen wie Stärkemehl, mehrere Gummiarten und Milchzucker.

LII.

Ueber das Theobromin.

Von

A. WOSKRESSENSKY.

(Bullet. de l'Acad. de St. Petersbourg.)

Seit langer Zeit kannten die Chemiker zwei neutrale, sehr stickstoffhaltige und mit besonderen Eigenschaften begabte Substanzen, das Caffein, welches man im Caffee entdeckte, und das Thein, das einen Bestandtheil des gewöhnlichen Thee's bildet; aber ihre Natur blieb unbekannt und erhielt erst 1837 ihre Würdigung, als **Mulder** und **Jobst** ihre Arbeiten über diesen Gegenstand veröffentlichten. Diese beiden Chemiker kamen

st zu derselben Zeit auf das merkwürdige Resultat, dass das affein vollkommen identisch mit dem Thein sei und folglich ser dieser Körper aus der Wissenschaft verschwinden müsse.

Nachdem die Anwesenheit des Caffeïns in beiden so verhiedenen Pflanzen einmal erkannt war, lag es sehr nahe, nselben Stoff oder wenigstens einen ähnlichen in der Cacaohne zu suchen, deren leicht bitterer Geschmack vollkommen das Bitter des Caffeïns erinnert und die ausserdem die rundeigenschaft des Caffee's, die aufregende Kraft, besitzt, elche denselben so gesucht macht.

Zu diesem Ende behandelte ich die Cacaobohnen, wie sie Handel vorkommen, mit destillirtem Wasser, digerirte sie ine Zeit lang im Wasserbade und liess dann das Decoct durch in Sieb laufen. Eine vorsichtig zugesetzte Auflösung von leizucker gab einen beträchtlichen Niederschlag, und die klare, urch ein Filter von demselben getrennte, dann vom überschüsigen Blei befreite Flüssigkeit lieferte nach dem Abdampfen ine weisse Substanz, die aber noch von den färbenden Stoffen er Mutterlauge nicht frei war.

Um sie zu reinigen, löst man sie wieder in siedendem Alohol auf, filtrirt die heisse Auflösung und erhält bei der Abühlung ein krystallinisches weisses, leicht röthliches Pulver, elches man von Neuem auf gleiche Weise mit Alkohol beandelt und dann den gesuchten Stoff ziemlich weiss und rein hält.

Beim ersten Anblick erkennt man leicht, dass diess kein affein ist, sondern ein anderer, ganz besonderer Körper, für n ich den Namen *Theobromin* vorschlage. Man erhält daslbe in Gestalt eines krystallinischen Pulvers, dessen Geschmack icht bitter und ganz dem des Caffeïns und des Cacao selbst ıtsprechend ist; aber wegen der Unlöslichkeit des Stoffes ist r Geschmack nur langsam merkbar und von geringer Intenät. Der Luft ausgesetzt, verändert sich das Theobromin nicht; s 100° C. erhitzt, verliert es nur 0,81 p. C. seines Gewichs und wird nur bei einer Temperatur von 250°, wo es braun werden anfängt, umgeändert; zu einer höhern Temperatur etrieben, verflüchtigt es sich, giebt ein krystallinisches Sublіat und hinterlässt etwas Kohle.

Das Theobromin ist wenig auflöslich in heissem Wasser;

beim Erkalten wird die Flüssigkeit ein wenig opalisirend, was beweist, dass es in kaltem Wasser noch minder auflöslich ist. Es löst sich auch in Alkohol und Aether, doch ist es darin weniger noch als in Wasser löslich, besonders in der Kälte. Säuren und Alkalien zersetzen es nicht und können sich nicht damit verbinden. Gerbsäure bildet mit diesem Körper eine Verbindung, die sich in einem Ueberschusse von Säure, in Alkohol und selbst in heissem Wasser auflöst.

Giesst man in die Auflösung desselben eine verdünnte Auflösung von Quecksilberchlorid, so entsteht ein weisser krystallinischer, schwer in Wasser und Alkohol löslicher Niederschlag, wahrscheinlich eine Verbindung von Quecksilberchlorid und der angewandten Substanz.

Die Elementaranalysen dieses Körpers gaben mir folgende Resultate:

I. 0,3754 Gr. Substanz gaben:

Kohlensäure	0,6410
Wasser	0,1533.

II. 0,2345 Gr. Substanz gaben:

Kohlensäure	0,3984
Wasser	0,0973.

III. 0,2451 Gr. Substanz gaben:

Kohlensäure	0,414
Wasser	0,0996.

IV. 0,2921 Substanz gaben:

Stickstoff 82,5 Cb. C. bei einem Barometerdruck von 29,6″ und einer Temperatur von 16,8° C.

Demnach wird das Theobromin folgendermaassen zusammengesetzt sein:

Kohlenstoff	= 47,2141	46,9766	46,705
Wasserstoff	= 4,537	4,6103	4,5152
Stickstoff	= 35,381	35,381	35,381
Sauerstoff	= 12,8679	13,0321	13,3988
	100,000	100,000	100,000.

Und seine empirische Formel wird sein:

$$C_9H_{10}N_6O_2,$$

welche folgende Verhältnisse liefert:

C_9	=	687,915	46,436
H_{10}	=	62,3975	4,211
N_6	=	531,120	35,853
O_2	=	200,000	13,500
1 At. Theobromin	=	1481,4325	100,000.

Es ist bemerkenswerth, dass die Stickstoffmenge im Theo-omin grösser ist als selbst im Caffeïn, welches bis jetzt als e stickstoffreichste vegetabilische Substanz betrachtet wurde.

Wenn nun die nährende Kraft der verschiedenen Stoffe in em Stickstoffe, den sie enthalten, ihren Sitz hat, wenn diese leinung, die von den Herren Payen und Boussingault ls allgemeines Gesetz ausgesprochen wurde, gegründet ist, so t es ganz natürlich, zu schliessen, dass das Theobromin ei-er der nährendsten Pflanzenstoffe ist.

LIII.

Ueber das Sarcocollaharz.

Von

Prof. JOHNSTON.

(Athenäum No. 676. p. 799.)

Das im Handel vorkommende Sarcocollaharz wird durch Vasser in 3 Theile geschieden.

1) Ein Gummi (A), das sich in Wasser und in Alkohol cht auflöst, aber in grosser Masse durch das erstere Lösungs-ittel ausgewaschen wird.

2) Ein in Wasser unlöslicher, aber in Alkohol löslicher heil (B), der von harzigem Ansehen ist und durch $C_{40}H_{64}O_{14}$ usgedrückt wird. Das Hydrat besteht aus $C_{40}H_{64}O_{14}+3\dot{H}$, enn es bei 60° getrocknet wird. Dieser Theil B wird durch asen in 2 oder mehrere organische Verbindungen zerlegt, in-em die alkoholische Auflösung mit neutralem essigsaurem Blei-xyd ein Salz liefert, das einen organischen Bestandtheil von er Zusammensetzung $C_{40}H_{50}O_{16}$ enthält. Ammoniak schlägt us den gemengten Lösungen ein zweites Bleisalz nieder, des-en organischer Bestandtheil seiner Zusammensetzung nach noch icht untersucht worden ist.

3) Der vom Wasser aus dem rohen Sarcocolla aufgenommene Theil trennt sich, wenn er bis zur Trockne adgedampft worden ist, durch Alkohol oder Aether in einen löslichen Theil (C) und einen unlöslichen (D).

4) Der lösliche Theil C, getrocknet bei 212°, gab nicht übereinstimmende Resultate, die sich der Formel $C_{40}H_{64}O_{15}$ näherten, lieferte aber, mit Basen behandelt, Salze, die organische Bestandtheile von verschiedener Zusammensetzung enthielten. Ein neutrales essigsaures Bleisalz schlägt ein Salz von der Formel $PbO + C_{40}H_{66}O_{15}$ und der darauf folgende Zusatz von dreifach-essigsaurem Bleioxyd ein Salz von der Formel $2PbO + C_{40}H_{64}O_{16}$ nieder.

5) Der in Alkohol unlösliche, in Wasser auflösliche Theil D besteht aus einem Gummi und einer Substanz, die durch neutrales essigsaures Bleioxyd in geronnenen Flocken niedergeschlagen wird. Die Untersuchung ist noch im Fortschreiten und die Resultate möge man als der Berichtigung fähig betrachten.

LIV.

Ueber ein flüchtiges Oel aus den Aepfeln.

Hr. Rossignon theilt eine Notiz in Bezug auf ein flüchtiges Oel mit, welches er aus verschiedenen Aepfelsorten gewonnen hat, die von einer Krankheit ergriffen waren, welche er vorläufig Cellulostase nennt. Diese Krankheit, welche unter anderen Charakteren auch den hat, den Aepfeln einen sehr entschiedenen Moschusgeruch zu ertheilen, kann sich durch Inoculation von einer kranken Frucht auf eine gesunde fortpflanzen.

Das flüchtige Oel, welches Hr. Rossignon mit dem Namen Malöl bezeichnet, fängt bei 109° an zu sieden und verflüchtigt sich bei dieser Temperatur sehr schnell. Bei Annäherung eines brennenden Körpers entzündet es sich mit einer schwachen Flamme und wenig Rauch, was sich durch den geringen Kohlenstoffgehalt erklärt. Es zeigt folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	63,15
Wasserstoff	20,65
Sauerstoff	15,15 (?)
Stickstoff	0,05.

Hr. Pelouze fügt nach einer ihm vom Verf. gemachten ittheilung folgende Nachrichten hinzu:

Die Cellulostase befällt nicht blos die Aepfel, sie greift ch einige andere Früchte, aber mit etwas verschiedenen Chakteren an. So bewirkt sie in gewissen Rosinenkernen die scheidung eines flüchtigen Oeles, dessen Geruch ganz dem Patchouly analog ist; in den gelben Pflaumen erzeugt sie Oel, das dem Bittermandelöl entspricht.

(*Compt. rend. 1841. Fevr. p. 312*)

LV.

Analyse des Chylus und der Lymphe.

Von

G. O. Rees.

(*Philosophical Magazine. Febr. 1841. p. 156.*)

Die folgende Analyse von Chylus und Lymphe wurde durch Irn. Dr. Rees neuerdings angestellt, und zwar in der Abcht, zu entscheiden, was jene Ingredienzen des Chylus sind, ie in der Lymphe verschwinden und folglich zur Ernährung s Körpers von grösster Bedeutung sind. Die Flüssigkeiten urden beide von einem Thiere gleich nach dem Tode genommen. r Gegenstand der Untersuchung war ein junger Esel, der durch nen Schlag auf den Kopf getödtet wurde, ungefähr 7 Stunn, nachdem er eine Menge Hafer- und Bohnenmehl genos. Der Chylus wurde aus den Milchgefässen genommen, ehe in den *ductus thoracicus* treten, und war deshalb frei von mphe; die Lymphe war aus den unteren Extremitäten. Die alyse lieferte folgendes Product:

	Chylus.	Lymphe.
asser	90,237	96,536
weissstoff	3,516	1,200
serstoff	0,370	0,120
oholisches Extract	0,332	0,240
issriges Extract	1,233	1,319
tige Materie	3,601	nur eine Spur
lze { Alkalien, Chloride, schwefelsaure u. kohlensaure, Spuren von phosphorsauren Salzen, Eisenoxyd }	0,711	0,585
	100,000.	100,000.

Bei Gelegenheit dieser Analysen macht Dr. Rees folgende merkungen:

Der vom Chylus erhaltene Eiweissstoff enthielt einen Körper eingemengt, der ihm eine matte weisse Farbe ertheilte und der, wie Dr. Rees zu glauben geneigt ist, mit einem im Speichel vorkommenden Stoffe identisch ist. Man erhält ihn aus beiden, dem Chylus und dem Speichel, wenn man sie mit Aether behandelt, dadurch, dass dieser besondere Stoff über der Unterlage von anderer Flüssigkeit schwimmt. Eisen fand sich in beträchtlicher Menge in dem wässrigen Extract des Chylus, und Dr. Rees spricht die Vermuthung aus, ob nicht diess in seiner Oertlichkeit besondere Vorkommen des Eisens in gewisser Beziehung zu der Abwesenheit des rothen Farbstoffes des Blutes stehen sollte. Die Farbe des Chylus hat man meistens geglaubt, der in ihm enthaltenen fettigen Materie zuschreiben zu müssen, Dr. Rees ist jedoch der Meinung, dass die oben als der im Speichel vorkommenden entsprechend erwähnte Materie einen bedeutenden Antheil an der Erzeugung des opaken milchigen Ansehens des Chylus habe.

Diese Analyse der Lymphe stimmt ziemlich genau mit der überein, welche ich vor einigen Jahren in Gemeinschaft mit Hrn. Collberg in Halle angestellt habe. Wir erhielten sie aus einer Wunde auf dem Fussrücken, ganz ähnlich wie Hr. Müller. Als ich sie untersuchte, war sie nicht mehr ganz frisch, woher es kommen mag, dass wir den Faserstoff etwas zu hoch und den Eiweissstoff etwas zu niedrig fanden. Folgendes ist das Resultat der Analyse, welches wir schon 1838 in Müller's *Archiv* mitgetheilt haben:

Wasser	96,926
Faserstoff	0,520
Eiweiss	0,434
extractartige Stoffe u. Verlust	0,312
fettes Oel } krystallin. Fett }	0,264
Chlornatrium } Chlorkalium } kohlensaures, milchsaures Alkali } schwefelsaure Kalkerde } phosphorsaure Kalkerde } Eisenoxyd }	1,544
	100,00.

R. F. Md.

LVI.

Ueber die Capillarität der flüssigen Körper bei verschiedenen Temperaturen.

Von

FRANKENHEIM und SONDHAUSS *).

Alle Erscheinungen, welche auf der Anziehung zwischen den Theilen eines flüssigen Körpers beruhen, können auf zwei Ursachen zurückgeführt werden, die Elasticität und die Synaphie, wie ich das Princip der zahlreichen Erscheinungen genannt habe, die sich bei Haarröhren, Adhäsionsplatten, Tropfen u. s. w. zeigen, wenn die Körper, welche die Flüssigkeit begrenzen, von ihr vollkommen benetzt sind. Die *Elasticität* wird bekanntlich gemessen, indem man die Flüssigkeit einem allseitig gleichen Drucke aussetzt. Die bis zum Jahre 1835 bekannt gewesenen Beobachtungen habe ich in meiner *Cohäsionslehre S. 42* berechnet und zusammengestellt. Ihre Anzahl ist klein und hat sich seitdem nicht vermehrt. Aber sie gaben mir das sehr interessante Resultat, dass in den Flüssigkeiten die Cohäsion, so weit sie der Elasticität angehört, von derjenigen der festen Körper, die ihnen in ihren übrigen Eigenschaften nahe

*) Ich glaubte, Hrn. Dr. Sondhauss als Mitverfasser nennen zu müssen, weil er einen grossen Antheil an den Versuchen über Wasser und Weingeist genommen hat. Auf meine Veranlassung hat er die Veränderungen, welche die Capillarhöhe durch die Temperatur erleidet, zu dem Gegenstande seiner Promotions-Arbeit gewählt und die von ihm theils allein, theils gemeinschaftlich mit mir angestellten Beobachtungen in seiner Dissertation: „*De vi quam calor habet in fluidorum capillaritatem. Breslau, Febr. 1841*" bekannt gemacht. Diese Beobachtungen habe ich auch für diese Abhandlung berechnet, und wenn meine Resultate hie und da etwas von denjenigen abweichen, die Hr. Dr. Sondhauss in seiner Dissertation gegeben hat, so rührt es theils von dem etwas abweichenden Verfahren her, das ich bei der Berechnung des Meniscus eingeschlagen habe, theils von Beobachtungen an Wasser und Weingeist, die ich erst nach der Beendigung von Hrn. Dr. Sondhauss's Arbeit angestellt habe. Hrn. Dr. Sondhauss's Abhandlung enthält auch einige interessante theoretische Bemerkungen über den Leidenfrost'schen Versuch und eine Beobachtung über die Synaphie des geschmolzenen Schwefels, auf die ich später zurückkommen werde.

Frankenheim.

stehen, nicht sehr verschieden ist. Das Quecksilber z. B. steht unter den nach der Stärke der Spannkraft geordneten Körpern zwischen dem Zinn und dem Blei; die Schwefelsäure ist dem Gips an Spannkraft sogar beträchtlich überlegen. Noch geringer wird der Unterschied bei der *specifischen* Elasticität, d. h. der Spannkraft dividirt durch das spec. Gewicht. In der Regel haben nämlich Stoffe von einem höhern spec. Gewicht auch eine höhere Spannkraft; wenn man nun die Körper nach ihrer specifischen Elasticität ordnet, so kreuzen sich die Reihen für die flüssigen und die festen Körper an vielen Stellen. Also in der Kraft der Elasticität, einem der wichtigsten Zweige der Cohäsion, findet zwischen den beiden Körperclassen, den flüssigen und den festen, kein Unterschied statt (*Cohäsionslehre S. 274*).

Der *Synaphie* bei den flüssigen Körpern entspricht bei den festen die Cohärenz. So verschieden sie auch unter gewöhnlichen Umständen sind, so treten sie doch zuweilen unter Verhältnissen auf, die eine quantitative Vergleichung gestatten. Wenn man zwei Scheiben eines festen Körpers durch eine sehr dünne Schicht eines ihn benetzenden flüssigen verbindet, so kann das zum Trennen der Scheiben eben hinreichende Gewicht nie grösser sein als der Widerstand, den zwei Theile der Flüssigkeit einer Trennung entgegenstellen, und dennoch zerreisst in solchen Fällen das kleine System nicht immer innerhalb der Flüssigkeit, sondern zuweilen in einer der festen Scheiben, selbst wenn diese aus einem so cohärenten Körper, wie Glas, besteht. Wenn man daher in den zahlreicheren und gewöhnlicheren Fällen, bei denen die wechselseitige Anziehung der flüssigen Theile von Einfluss ist, die Theile eines flüssigen Körpers weit leichter von einander trennen kann als die Theile eines festen, so rührt dieses nicht von der Intensität der Cohärenz her, die in festen Körpern im Allgemeinen nicht grösser zu sein braucht als in flüssigen, sondern von derjenigen wesentlichen Eigenschaft der flüssigen Theile, nach welcher sie nach allen Seiten eine gleiche Anziehung erleiden und sich daher ohne Hinderniss drehen können, während in den festen Körpern, wo die Anziehungskräfte in verschiedenen Richtungen nach einem gewissen Gesetz ungleich sind, sich nicht nur beim Trennen der Theile, sondern auch bei jeder Veränderung ihrer relativen Lage ein kräftiger Widerstand entwickeln muss.

Ueber die Synaphie sind die Beobachtungen weit zahlreicher und, weil man eine grössere Auswahl unter den Methoden hatte, auch weit genauer als bei der Elasticität. Ich habe in meiner *Cohäsionslehre S. 79* und vollständiger in *Poggend. Ann. XXXVII. 409* die Synaphie von einer grossen Anzahl von Körpern gegeben und manche Anknüpfungspuncte mit der Elasticität und anderen Eigenschaften der Flüssigkeiten nachgewiesen.

Eine Hauptfrage in diesem Gebiete ist aber bis jetzt kaum berührt, nämlich das Verhältniss der *Temperatur* zu der Grösse der Cohäsion. Man sagt gewöhnlich, die Wärme sei der Gegensatz der Cohäsion, und sucht dieses durch mehrere Beispiele zu erweisen. Man führt an, dass die Wärme beim Schmelzen, bei der Gasbildung latent werde, dass sie dem Raume eine grössere Menge Dampf, den lösenden Flüssigkeiten in der Regel eine grössere Menge Salz aufzunehmen gestatte. Aber in allen diesen Fällen ist die Cohäsion entweder aufgehoben oder sie tritt auf eine so verdeckte Weise auf, dass es unmöglich ist, sie quantitativ zu bestimmen. Für die Erscheinungen, wo beide Kräfte, die Wärme und die Cohäsion, sich messen lassen, ist bis jetzt fast noch nichts geschehen. Von festen Körpern weiss man, dass sie in höheren Temperaturen zuweilen biegsamer werden; aber bis jetzt existirt nicht eine einzige zuverlässige Beobachtung über das Verhältniss der Cohärenz oder der Elasticität zur Temperatur. Bei der Elasticität der Flüssigkeiten ist eigentlich nur die einzige Beobachtung von Colladon und Sturm beim *Aether* vorhanden, nach welcher die Spannkraft bei 11,4° etwas kleiner ist als bei 0°. Selbst beim Wasser ist eine Abnahme der Elasticität mit dem Steigen der Temperatur noch nicht bekannt. Canton behauptet sie zwar, aber Oerstedt bestreitet sie und meint, die Elasticität sei unabhängig von der Temperatur.

Bei der Synaphie sind zwar einige Beobachtungen angestellt, aber die Zahl der zuverlässigen ist sehr klein. Achard's Versuche (*Physisch-chemische Schriften S. 359*) verdienen keine Berücksichtigung. Er war ein Mann von Geist, aber ein flüchtiger und unzuverlässiger Experimentator. Emmet, der (*Phil. Mag. Ann. I. 116*) einige Versuche bekannt gemacht hat, nimmt sie späterhin (*p. 332*) wieder zurück, und

mit Recht, da sie ganz ungenau sind. Laplace und Poisson nehmen bei ihren mathematischen Untersuchungen über die Capillarität auch auf die Wärme Rücksicht. Beide bringen die Höhe, zu welcher eine Flüssigkeit in den Haarröhren ansteigt, mit dem von der Temperatur abhängigen spec. Gewichte auf eine sehr einfache Weise in Verbindung. Laplace hatte aber wahrscheinlich gar keine Beobachtung vor Augen, als er die Vermuthung aussprach, dass das Gewicht der von einem Haarröhrchen gehobenen Flüssigkeitssäule, d. h. Dϱ nach der unten folgenden Bezeichnung, für alle Temperaturen constant bleibe, d. h. dass bei einer gegebenen Röhre und einer gegebenen Flüssigkeit die Höhe der Säule dem spec. Gew. (ϱ) umgekehrt proportional sei und mit der Zunahme der Temperatur in der Regel steige. Poisson war entgegengesetzter Meinung; er sagt (*Nouvelle théorie de l'action capillaire p. 107*), es sei bei einer Flüssigkeit die Höhe der Säule (D) in verschiedenen Temperaturen dem spec. Gew. proportional, also D:ϱ eine constante Grösse, und er beruft sich dabei auf Versuche von Gay-Lussac. Aber von Gay-Lussac sind nur zwei hierher gehörige Beobachtungen vorhanden, nämlich an Wasser von 8½° und von 11° C., wo sich die Capillarhöhen beinahe wie 151:150 verhalten. Dieses Verhältniss ist zwar, wenn man die Beobachtungsfehler am Thermometer und den Haarröhren berücksichtigt, von dem der spec. Gewichte bei diesen Temperaturen nicht sehr verschieden, aber diese Versuche stehen einander viel zu nahe, um, ungeachtet der Sorgfalt, mit der Gay-Lussac experimentirte, über die Wahrheit eines solchen Gesetzes zu entscheiden.

Ein weit grösseres Temperatur-Intervall nehmen meine Versuche ein. Ich beobachtete (*Cohäsionslehre S. 86*) das Wasser bei 0° und 16,5° C. *) und fand das Verhältniss der Capillarhöhen 1:0,970, während die spec. Gewichte um weniger als 0,001 von einander abweichen. Auch bei zwei Weingeistarten, die ich zwischen 20 und 70° untersuchte, fand ich in der Capillarhöhe, der Ansicht von Poisson entgegen, eine

*) Durch einen sehr störenden, aber von mir angezeigten Druckfehler steht S. 79 meiner *Cohäsionslehre* 6,5° statt 16,5°. In derselben Zahl hat Hrn. Dr. Sondhauss's Abhandlung S. 25 den Druckfehler 10,5° statt 16,5°.

weit schnellere Abnahme als im spec. Gewicht. Obgleich nun diese Versuche, wie sich aus einer Vergleichung mit den unten folgenden ergiebt, ganz genau waren, so wünschte ich doch, das Verhältniss der Synaphie zu der Wärme mit einem genauern Apparate zu bestimmen, als mir damals zu Gebote stand. Dieses erschien mir aus zwei Ursachen wichtig, denn erstlich ist hier eine der seltenen Gelegenheiten, wo sich die Beziehung der Wärme zur Cohäsion genau messen liess, und zweitens durfte man hoffen, die Umstände aufzufinden, bei denen in einer höhern Temperatur die Benetzbarkeit ganz aufhört und die bekannte Erscheinung von Leidenfrost eintritt.

Um die Synaphie bei einer von der der Luft abweichenden Temperatur zu beobachten, konnte ich keine der gewöhnlichen Methoden anwenden, weil es unmöglich war, allen Theilen des Apparates dieselbe Temperatur zu geben. Ich schlug daher folgenden Weg ein. Die Flüssigkeit, deren Synaphie man bestimmen wollte, kam in ein *heberförmiges Glasrohr*, das aus zwei cylindrischen Röhren von ungleicher Weite bestand. Die weiten Röhren hatten 5—7 Mm. Radius, die engen Röhren 0,15 bis 0,40 Mm. Radius, so dass 4—5 Cb.C. Flüssigkeit zu einem Versuche hinreichten. Je enger die *engeren* der beiden Röhren waren, desto grösser war der Unterschied des Niveau's in beiden Röhren und desto höher schien auch die Genauigkeit des Resultates sein zu müssen; aber erstens war es schwerer, engere Röhren ganz cylindrisch zu erlangen, und wenn sie es waren, sich davon zu überzeugen, als bei weiteren; zweitens wird die Bewegung in engen Röhren um so langsamer, je enger sie sind, und zwar in einem weit rascheren Verhältnisse als die Halbmesser selbst, und das Gleichgewicht stellt sich wieder später ein und kleine in der Flüssigkeit schwimmende Theile wirken weit störender ein als in weiteren Röhren, so dass ich es oft vorzog, mich innerhalb jener Grenzen der weiteren Röhren zu bedienen. Die Weite des *weitern* Armes hat keinen so beträchtlichen Einfluss auf die Genauigkeit der Resultate, dass man darin durch Vermehrung derselben viel gewinnen könnte; dagegen war bei weiteren Röhren weit mehr Flüssigkeit nothwendig, und sie nahmen die Temperatur des die Glasröhre umgebenden Bades weit langsamer an. Es ist sogar zuweilen

zweckmässig, selbst die weite Röhre nicht über 1—2 Mm. weit zu nehmen.

Bei der Calibrirung der *weiten* Röhren ist zwar eine ängstliche Genauigkeit unnöthig, da Fehler selbst von 0,1 Mm. im Durchmesser von keinem den Beobachtungen nachtheiligen Einflusse waren, indessen betrug bei unseren Röhren der Irrthum gewiss nie 0,02 Mm. Bei engeren Röhren haben wir *die* Genauigkeit zu erreichen gesucht, welche man durch Auf- und Abführen eines etwa 20—30 Mm. langen Quecksilbersäulchens und wiederholtes Abwägen einer die Röhre beinahe füllenden Quecksilbersäule erlangen kann. Es wurden nur diejenigen Röhren beibehalten, welche innerhalb der wenigen Millimeter, zwischen denen das Niveau in der engen Röhre während einer ganzen Beobachtungsreihe zu schwanken pflegt, keinen merklichen Unterschied in ihrer Weite hatten und sich unter einer starken Loupe vollkommen kreisförmig verhielten. Das Verfahren, das ich bei der Reduction der einzelnen, bei der Calibrirung einer Röhre angestellten Beobachtungen angewandt habe, bietet einige Eigenthümlichkeiten dar, die ich bei einer andern Gelegenheit bekannt machen werde.

Die heberförmige Glasröhre wurde in dem Deckel einer *Wanne* so befestigt, dass die untere Krümmung 20—40 Mm. über dem Boden stand und die oberen Arme etwas aus dem Deckel hervorragten. Anfangs bediente ich mich einer hölzernen Wanne, die etwa 185 Mm. lang, 80 Mm. breit und 170 Mm. hoch war, also etwa 2 ½ Kilogr. Wasser fasste. Auf den zwei grösseren Seiten waren zwei Fenster von Spiegelglas von etwa 94 Mm. Höhe und 68 Mm. Breite eingekittet. Diese Dimensionen waren nothwendig, weil man zwischen den Armen der Heberröhre ein Thermometer einstellen wollte, zwei andere an den beiden Seiten, und beides, Thermometer und Röhren, 30—40 Mm. von den Wänden der Wanne entfernt bleiben sollten. Durch die Fenster konnten selbst beim Wasser, das am höchsten aufsteigt, die Oberflächen der Flüssigkeit in beiden Schenkeln übersehen werden.

Die Wanne wurde mit *Wasser*, oder für Temperaturen, die unter 0° herabgingen, mit einer *Salzlösung* gefüllt, so dass die Röhre von der Flüssigkeit des Bades noch beträchtlich über das Niveau der Flüssigkeit in ihr selbst umgeben war.

Das Bad war bald kälter als die Luft, bald wurde heisses Wasser eingegossen. In beiden Fällen liess man das Wasser sich allmählig an der Luft erwärmen oder abkühlen. Bei der bedeutenden Masse der Flüssigkeit änderte sich die Temperatur, wenn die Differenz zwischen den Temperaturen der Badeflüssigkeit und der Luft gewisse Grenzen nicht überschritt, so langsam, dass man bequem beobachten konnte. Durch einen fast bei jeder Beobachtung in Bewegung gesetzten *Rührer* wurde die Temperatur der Flüssigkeit des Bades so gleichförmig erhalten, dass man es bald unnöthig fand, mehr als *ein* Thermometer zu beobachten. Der Rührer bestand in einem möglichst geraden horizontalen Blechstreifen, der an zwei starke, durch den Deckel gehende Drähte befestigt war.

In einigen Fällen, wo wir eine höhere Temperatur als 100° zu erreichen wünschten, bedienten wir uns eines Bades von Oel; aber die Oele, die uns zu Gebote standen, färbten sich bald so stark, dass die Beobachtung äusserst beschwerlich wurde. Ich werde künftig die rectificirte Schwefelsäure anwenden, die zwar in den ihrem Siedepuncte nahen Temperaturen durch ihre Ausdünstungen lästig werden mag, aber für etwas niedrigere Temperaturen ein ganz passendes Bad bilden wird.

Von diesem Apparate, der uns bei allen Versuchen diente, hat Hr. Sondhauss in seiner Abhandlung eine Abbildung gegeben. Ich halte es für unnöthig, diese hier wiederholen zu lassen, weil ich mich später eines einfachern und zweckmässigern Apparates bedient habe. Statt der Holzwanne nahm ich einen rectangulären Kasten von Glas, der 130—170 Mm. hoch, 20 Mm. breit und etwa 50 Mm. tief war. Die beiden Hauptflächen waren möglichst eben, die anderen Flächen und die Kanten abgerundet. Die Arme der Heberröhren waren nicht, wie in der hölzernen Wanne, 40—50 Mm. von einander entfernt, sondern lagen dicht an einander, was die Beobachtungen in mehrfacher Beziehung erleichterte und mir verstattete, mehrere Heberröhren zu gleicher Zeit in das Bad zu stellen. Ein Rührer von passender Construction erhielt die Temperatur stets so gleichförmig, dass man sich auf ein in der Mitte des Deckels befestigtes Thermometer beschränken konnte. Diese Glaswanne stand in einem Sandbade, welches durch eine Argand'sche Weingeistlampe erhitzt wurde.

Die *Thermometer* konnten zwar, da ihre Scalen von einem Glasrohre umgeben waren, nicht unmittelbar durch Abtrennen einer Quecksilbersäule calibrirt werden, ich hatte sie aber mit einem andern, bei dem dieses geschehen konnte, sorgfältig verglichen und Siede- und Gefrierpuncte von Zeit zu Zeit bestimmt.

Der Stand der Flüssigkeit in den Heberröhren wurde gemessen durch einen perpendicular stehenden Maassstab, dessen Nonius 0,01 Mm. abschätzen liess. Er befindet sich an einem mit Bleiloth und Stellschrauben versehenen Gestelle und wurde immer genau senkrecht gehalten. An dem Nonius war, zwischen zwei conischen Spitzen, ein kleines Fernrohr angebracht, das auf die etwa 200 Mm. entfernten Röhren eingestellt wurde. Indem man das Fernrohr etwas um die durch die Spitzen gehende Drehungsaxe bewegte, konnte man in dem alten Apparate auf beide, etwa 40—50 Mm. von einander entfernte Arme des Heberrohres visiren, und in der Glaswanne nach und nach auf mehrere gleichzeitig im Bade befindliche Heberröhren. In dem ersten Falle musste eine nicht unbeträchtliche Correction von etwa 0,2 Mm. bei der Reduction der Beobachtungen angewandt werden, weil sich das Fernrohr nicht genau in der horizontalen Ebene bewegte und daher die optische Axe desselben an den beiden Enden des Bogens, um die es gedreht wurde, auf höher und niedriger gelegene Puncte hinwies als in die Mitte. Diese Correction wurde vor jeder Versuchsreihe durch einen kleinen Hülfsapparat bestimmt.

Dieser bestand in einer Glasplatte von etwa 150 Mm. Länge und 50 Mm. Breite, auf welcher, den langen Seiten parallel, mit dem Diamanten ein paar Linien gezogen waren, durch perpendiculare Linien in Stücke von 20 Mm. getheilt. Die Platte stand auf einem Fusse mit Stellschrauben, so dass die grossen Linien nahe horizontal gestellt werden konnten. Diese Scheibe wurde in dieselbe Entfernung vom Fernrohr gebracht, in welche in den Versuchen über die Synaphie die Heberröhren kommen sollten. Man las nun die Höhe zweier 40—80 Mm. entfernter Puncte einer und derselben auf der Tafel gezogenen horizontalen Linie an dem perpendicularen Maassstabe ab. Diese Höhen mussten einander gleich sein, wenn die Linie genau horizontal war und die Axe des Fernrohres sich in einer genau horizontalen

Ebene bewegte. Um sich von der genauen Einstellung der horizontalen Linie zu überzeugen, drehte man das Glas um, so dass die bisher auf der vordern Seite der Scheibe befindlichen Linien jetzt durch das Glas hindurch auf der entgegengesetzten zu sehen waren, und stellte sie von Neuem mit Hülfe der Libelle ein. Waren die Linien vollkommen horizontal, wenn der Fuss der Scheibe, auf dem die Libelle stand, genau eingestellt war, so mussten beide Stellungen dasselbe Resultat geben. Dieses war der Fall zwar nicht, aber zwei Beobachtungen auf der vordern und zwei auf der Rückseite waren hinlänglich, um sowohl die Abweichung der Linien von der horizontalen Richtung, als die Abweichung der Axe des Fernrohres von der Mittelrichtung zu bestimmen. Jetzt wurde der Hülfsapparat weggenommen, die Wanne mit den Röhren an seine Stelle gesetzt und die an dem Hülfsapparate gefundene Correction auf die Dimensionen der Röhren reducirt und bei jeder einzelnen Beobachtung angebracht.

Dieser Apparat war in den späteren Versuchen, wo die beiden Arme der Heberröhren sich berührten, zwar überflüssig, aber weil er doch noch in mehreren Versuchen benutzt wurde, und in anderen Untersuchungen, bei welchen der perpendiculare Maassstab mit seinem beweglichen Fernrohre dienen soll, nothwendig ist, habe ich ihn hier nicht übergehen wollen.

Die Anwendung der Heberröhren ist für Versuche, die in einem kalten oder warmen Bade angestellt werden sollen, unerlässlich. Aber auch bei der Temperatur der Luft hat sie bedeutende Vorzüge vor dem gewöhnlichen Verfahren bei Haarröhrchen. Dieses besteht bekanntlich darin, dass man die zu untersuchende Flüssigkeit in ein weites Gefäss giesst, die Haarröhren hineinstellt, die Oberfläche der Flüssigkeit in dem Gefässe, wie in einigen Gefässbarometern, mit einer durch eine Mikrometerschraube bewegten Spitze in Berührung bringt und dann die Höhe der Flüssigkeit in der Röhre durch eine passende Vorrichtung abmisst. Allein erstens bietet eine Spitze, die man an die Oberfläche einer ganz in Ruhe befindlichen Flüssigkeit bringen will, niemals die Genauigkeit dar, die man durch Ablesen erreichen kann. Zweitens wird die Temperatur der Flüssigkeit im Haarröhrchen, das durch kein Bad geschützt ist, durch die Nähe des Beobachters verändert, und 0,1° C. bringt

bei guten Beobachtungen schon einen merklichen Unterschied hervor. Auch hat unser Apparat den Vorzug, dass man mit einer weit kleinern Quantität Flüssigkeit arbeiten kann und, wenn man die weite Röhre durch einen Kork leicht schliesst, selbst sehr leicht verdampfende oder sehr stark riechende Flüssigkeiten lange Zeit beobachten kann, ohne dass die Verdampfung störend gewesen wäre.

Bei allen in dieser Abhandlung mitzutheilenden Versuchen sollte nicht die Anziehung der Theile der Flüssigkeit zu denen des Gefässes, sondern ihre *Synaphie*, d. h. die Anziehung der homogenen Theile gegen einander bestimmt werden. Es war daher eine vollständige Benetzung des Gefässes unumgänglich nothwendig. Wollte man z. B. die Synaphie des Wassers bestimmen, so musste man die Wände der Röhre, so weit sie auf das Wasser einwirken können, mit Wasser auskleiden, und in dieser Wasserröhre steigt dann das Wasser auf und nimmt die Gestalt an, die aus seiner Anziehung nicht zum Glase, sondern zum Wasser selbst entspringt. Vollkommen reines Glas und Metall benetzen sich sehr leicht mit Wasser, aber Glas und Metall, dessen Oberfläche man mit dem Finger berührt hatte oder das selbst nur eine Zeit lang frei dem Einflusse der Atmosphäre unserer Zimmer ausgesetzt war, hat seine leichte Benetzbarkeit mehr oder weniger eingebüsst und kann sie nur nach mühsamem Reinigen durch chemische oder mechanische Mittel wieder erlangen. Sie hat sich offenbar mit einer dünnen Schicht eines fremden Körpers bedeckt, die so stark haftet, dass sie sich nicht durch blosses Abwaschen mit Wasser entfernen lässt. Sie ist weder mit dem Auge noch durch chemische Reagentien zu erkennen, aber ihre Existenz ist durch eine Menge von Erscheinungen hinlänglich erwiesen. Eine solche Schicht ist es, welche in dem Galvanismus eine so wichtige Rolle spielt, die Ladungsphänomene hervorbringt und die sogenannte Passivität, indem sie das Eisen und andere Metalle vor der Einwirkung einiger Flüssigkeiten schützt, von welchen sie, wenn ihre Oberfläche ganz rein ist, mit Kraft angegriffen wird. Wahrscheinlich rührt auch der Widerstand, den die Elektricität beim Uebergange zwischen einem Metalle und einer dasselbe nicht auflösenden Flüssigkeit erfährt, von der Bildung einer solchen Schicht her, welche nicht sowohl auf die Leitung hemmend

wirkt, als dadurch, dass sie einen entgegengesetzten Strom hervorbringt. In diesen Fällen ist die Schicht sogar oft deutlich zu erkennen. Aber bei den Versuchen über Synaphie kann man bei der sorgfältigsten Betrachtung eines schon gebrauchten Stückchens Glas nicht sehen, was die Benetzung so sehr erschwert, während dasselbe Stück früher sich sehr leicht benetzte.

Man muss daher die Röhren sorgfältig vor jeder Verunreinigung bewahren und namentlich niemals mit dem Munde hineinblasen, weil sich sonst das Innere der Röhre unvermeidlich mit einem fremden Körper verunreinigt. Man kann ferner die Röhre nie ein zweites Mal anwenden, selbst wenn man dieselbe Flüssigkeit hineinbringen will, ohne sie vorher sorgfältig gereinigt zu haben. Dieses ist aber nur bei der weiten Röhre möglich, die enge Röhre kann selten mehr als einmal gebraucht werden, und einige Male, wo ich die verhältnissmässig grosse Mühe, welche das Calibriren der engen Röhren und die Bereitung der Heberröhren verursacht, vermeiden wollte und eine dem Anscheine nach vollkommen reine Röhre zum zweiten Male anwandte, wurden die Resultate so unregelmässig, dass ich mehrere, sonst mit aller Sorgfalt angestellte Versuchsreihen gar nicht benuzzen konnte.

Bei Versuchen, die, wie es bei den unsrigen der Fall war, längere Zeit hindurch und bei höheren Temperaturen angestellt wurden, muss man die Flüssigkeit in den engen Röhren oft in Bewegung setzen, damit die ihrer Oberfläche nahen Theile der Röhre immer gut benetzt sind, weil sie sonst hier austrocknen und dem Steigen der Flüssigkeit einen grossen Widerstand entgegensetzen würden. Dieses geschieht entweder dadurch, dass man die Röhre neigt, oder am einfachsten, indem man mit dem Finger auf die Oberfläche der weiten Röhre drückt, wo dann die etwas comprimirte Luft die Flüssigkeit in der engen Röhre in die Höhe treibt.

Bei chemisch einfachen Flüssigkeiten, die als Ganzes verdampfen, wird durch die Verdampfung die ganze Flüssigkeitsmenge vermindert und das Niveau sinkt. Dieses geschicht aber selbst bei Temperaturen, die dem Siedepuncte nahe stehen, so langsam, dass die Beobachtungen darunter nicht leiden. Wenn die Flüssigkeit aber, wie es bei dem verdünnten Weingeiste, dem Kali und den Säuren der Fall war, gemischt ist und nicht

als Ganzes verdampft, so muss sich in den Röhren eine von der übrigen Masse in ihrer Zusammensetzung allmählig sich ändernde Schicht bilden, bei den Weingeistlösungen eine mehr verdünnte, bei den Salzlösungen u. dgl. eine mehr concentrirte. Dieses ist besonders bei der engen Röhre der Fall, wo die Flüssigkeitsschichten, selbst wenn sie dem spec. Gewicht entgegen gelagert sind, sich nicht mischen können. Ich habe bis jetzt über die Veränderungen in der Capillarhöhe, die aus dieser Ursache entspringen können, keine directen Versuche angestellt, und auch die Mathematik hat sich bis jetzt noch nicht damit beschäftigt. Wenn man aber die Gesetze, welche bei der Uebereinanderlagerung von zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten stattfinden, mit den nothwendigen Abänderungen auf den Fall überträgt, wo die Flüssigkeiten mischbar sind, ehe die Veränderungen im spec. Gewicht und die Synaphie allmählig eintreten, so dürfte die Veränderung, welche durch die Verdampfung von Auflösungen in dem Werthe der mittlern Höhe eintreten kann, nicht sehr bedeutend sein. Um sie möglichst zu vermindern, muss man die Flüssigkeit in der engen Röhre öfters auf und abführen, von Zeit zu Zeit einige Tropfen aus der Oeffnung der engen Röhre austreten lassen und dadurch die Oberfläche erneuern. Uebrigens kann man leicht durch Vergleichung der Versuche, die in einer und derselben Beobachtungsreihe und bei einer gewissen Temperatur theils bei der Erwärmung der Flüssigkeit, theils bei der Abkühlung angestellt sind, erfahren, ob die Verdampfung von bedeutendem Einflusse gewesen ist oder nicht.

Bei den gemischten Flüssigkeiten scheint noch eine andere Störung einzutreten, welche man nach der Analogie der bekannten Erscheinungen bei Gasgemischen *Diffusion* nennen könnte und bei Gips, Thon, Membranen, Spalten im Glase, kurz überall beobachtet hat, wo sich eine Flüssigkeit durch sehr enge Oeffnungen bewegt, und die sich auch bis zu einem gewissen Grade bei jeder Oberfläche finden wird, über welche sich eine solche Flüssigkeit bewegen muss. Sie besteht in einer Trennung der Bestandtheile der Flüssigkeit, welche durch die Oeffnung in einem ganz andern Verhältnisse durchgehen, als sie ursprünglich hatten, und zwar in allen bisher beobachteten Fällen, so dass die Flüssigkeit von grösserer Synaphie, als in den wässerigen

Lösungen das Wasser, in verhältnissmässig grösserer Quantität hindurchgeht als der Alkohol oder das Salz. (S. in meiner *Cohäsionslehre* den Abschnitt über *Diffusion der Flüssigkeiten*, S. 231 ff.) Etwas Aehnliches tritt nun auch allem Anscheine nach in Haarröhren ein, indem die dem Glase anhaftende und insbesondere die von der Oberfläche aus an den Wänden sich hinanziehende Schicht sich in ihrer Zusammensetzung beträchtlich von der Hauptmasse der Flüssigkeit unterscheidet. Viele Erscheinungen, die ich schon früher (*a. a. O. S. 79*) beschrieben habe, deuten auf eine solche Ursache hin. Auch hier bleibt häufige Bewegung der Flüssigkeit das beste Mittel, die Zersetzung zu verhindern. Dasselbe gilt auch für die Flüssigkeiten, welche, wie z. B. Aetzkalilösung, eine chemische Veränderung an der Luft erleiden. Je nothwendiger aber die Bewegung der Flüssigkeit in der engen Röhre ist, desto weniger zweckmässig ist es, diese zu enge zu nehmen; man muss sich daher besonders bei schwer fliessenden und sich leicht zersetzenden Flüssigkeiten so weiter Röhren bedienen, als es die übrigen Bedingungen des Versuches zulassen.

Wenn die Flüssigkeit dem Siedepuncte nahe kommt, tritt eine andere Störung ein. Sie verdampft nämlich und schlägt sich in kleinen Tröpfchen an dem obern kältern Theile der Röhre nieder. So lange die Röhre nicht verstopft ist, ist der Dampf der Beobachtung eher förderlich, weil er die Wände der Röhre beständig im feuchten Zustande erhält. Wenn aber die Temperatur steigt und die Verdampfung zunimmt, so sammeln sich die Tröpfchen an einem ausserhalb des Bades liegenden Puncte zu einer kleinen Säule, welche die Röhre schliesst, die Luft zwischen ihr und der Hauptsäule absperrt und ihr, wenn diese steigt oder fällt, erlaubt, einen von der Temperatur der äussern Luft abweichenden Druck anzunehmen. Diese Tropfen legen sich vorzüglich gern an kleine Unebenheiten im Glase und an Verunreinigungen an, die, so lange sie ganz ausserhalb der Flüssigkeit blieben, ganz ohne Nachtheil waren. Sie bilden sich auch um so leichter, je grösser das aus dem Bade heraustretende Stück der Röhre ist, und man muss diese daher so kurz machen wie möglich. Man kann nun die Tröpfchen zwar, selbst wenn man sie nicht sieht, an der geringern Beweglichkeit der flüssigen Säule erkennen und dann leicht be-

seitigen, aber sie bilden sich dann bald an denselben Stellen wieder und machen es unmöglich, die Synaphie einer Flüssigkeit bis an ihren Siedepunct zu verfolgen.

In der hölzernen Wanne, wo sich das Bad allmählig an der Luft erwärmte oder abkühlte, wurde fast ununterbrochen beobachtet, so dass oft auf den Zwischenraum von 2 Graden mehrere Beobachtungen kamen. In dem Glasapparate waren die Beobachtungen weniger häufig, aber genau, indem ich durch Regulirung des Feuers die Temperatur einige Minuten lang ganz constant zu erhalten suchte und dann bis auf einen andern Grad schnell abkühlen oder erwärmen liess. Indessen war, wie zu erwarten war, das Resultat in beiden Fällen im Allgemeinen dasselbe.

An der Heberröhre wurden gewöhnlich 3 Puncte abgelesen, die der concaven Durchschnitte der beiden Flüssigkeitssäulen mit den Axen des engen und des weiten Rohres, und der Kreis, in welchem die weite Röhre oben von der Flüssigkeit berührt wurde. Man erlangt also 3 Data, von denen je zwei hinreichten, die Grösse der Synaphie zu bestimmen. Aber in der Bestimmung des Meniscus war der Beobachtungsfehler, besonders in unseren älteren Versuchen, sehr bedeutend, indem beide Flächen lange nicht so scharf bestimmt werden konnten als in der engen Röhre. Die Berührungslinie zweier Oberflächen ist ihrer Natur nach nie so scharf abgeschnitten als die Oberfläche gegen die Luft, und dann bietet das Licht, welches durch die Glasröhre und den Meniscus in einer perpendiculär auf der Axe stehenden Richtung geht, so eigenthümliche Erscheinungen dar, dass man bei der Beobachtung die eigentlichen Grenzen des Meniscus leicht verfehlte, selbst wenn man durch ein mattes Glas die falschen Bilder der äusseren Gegenstände vermieden hatte. Diese Störungen, welche bei aller Sorgfalt nicht ganz zu beseitigen sind, haben jedoch nur einen geringen Einfluss, wenn man die Synaphie aus der Differenz der Flüssigkeitssäulen ableitet.

Hierbei wurde vorausgesetzt, dass beide Röhren vollkommen cylindrisch sind, eine Bedingung, welche weder bei den weiten noch bei den engen Röhren vollkommen erreicht sein kann. Bei den weiten Röhren konnte jede Abweichung, welche auf die Beobachtungen von Einfluss sein konnte, leicht vermie-

den werden. Von den engen Röhren waren zwar nur solche angewandt, bei denen sich, wenn man sie unter einer starken Loupe um ihre Axe drehte, keine Abweichung von der Cylindergestalt auffinden liess; es konnte aber recht wohl ein Unterschied bleiben, der, ohne durch die Loupe kenntlich zu seyn, dennoch auf die Beobachtungen einen merklichen Einfluss übte. Für alle Untersuchungen über den absoluten Werth der Synaphie sind daher die Haarröhrchen, wenn man sich nicht unter einem guten, mit Mikrometer versehenen Mikroskope von ihrer Cylinderform überzeugt oder die Grösse der Abweichung kennen gelernt hat, nicht zu empfehlen, selbst meine sorgfältig ausgewählten Röhren zeigten beim Wasser Unterschiede, die bis auf 0,01—0,015 des Ganzen stiegen. Da Adhäsionsplatten nicht zu empfehlen sind, so könnte man entweder das von Gauss vorgeschlagene Verfahren anwenden (*Princip. gener. theoriae fluidorum* p. 59), nämlich die Messung von grossen Luftblasen in einem mit einem beinahe flachen Deckel geschlossenen Gefässe, wenn man nur die Schwierigkeiten, welche hier wie bei der Bestimmung des Meniscus eintreten, ganz zu beseitigen wüsste; oder man könnte die Flüssigkeit zwischen zwei vollkommen benetzten Plangläsern aufsteigen lassen, deren Entfernung man durch eine angemessene mechanische Vorrichtung genau messen und nach Belieben abändern kann. Wenn man jedoch blos die relative Grösse der Synaphie finden will, so bieten gehörig ausgewählte Haarröhren eine grosse Bequemlichkeit und auch wohl grössere Genauigkeit dar als jeder andere Apparat. Hat man z. B. den Stand des Wassers in einer Röhre beobachtet, so kann man, da das Wasser sich leicht entfernen lässt, ohne die Röhre für spätere Versuche unbrauchbar zu machen, eine andere Flüssigkeit nehmen und ihre Quantität so wählen, dass sie ungefähr zu derselben Höhe aufsteigt wie das Wasser. In diesem Falle lernt man aus dem Unterschiede des Niveau's die relative Synaphie der Flüssigkeiten im Verhältnisse zum *Wasser* kennen, und ist auf eine der oben angegebenen Verfahrungsarten die absolute Synaphie des Wassers bekannt, so kann man die der anderen Flüssigkeiten daraus berechnen.

Bei unserer Arbeit wollten wir nun nicht die absolute, sondern nur die relative Synaphie einer Flüssigkeit in verschiede-

nen Temperaturen bestimmen, und obgleich wir, um die Reductionen richtig anwenden zu können, die Durchmesser der Röhren annähernd kennen mussten, so hatte doch eine geringe Abweichung der engen Röhre von der Form eines Cylinders gar keinen Einfluss auf die Richtigkeit der Resultate.

Wenn eine cylindrische Röhre von dem Radius r in einem so weiten Gefässe steht, dass man die Capillarität desselben vernachlässigen kann, und a ist die *mittlere Höhe* der Flüssigkeit, so ist bekanntlich

$$D = ar$$

eine von der Weite der Röhre unabhängige Grösse.

Aber diese *mittlere Höhe* ist nicht die Höhe eines der Beobachtung unmittelbar zugänglichen Punctes, sondern kann nur durch Rechnung gefunden werden. Es ist nämlich die Höhe eines Cylinders, dessen Gewicht dem der wirklich vorhandenen Säule gleich ist. Diese Säule besteht aus einem Cylinder und einem *Meniscus*, d. h. dem Theile der Säule, welcher von einem den niedrigsten Punct der Oberfläche berührenden horizontalen Querschnitt begrenzt wird.

Das Volumen und die Gestalt des Meniscus ist im Allgemeinen eine Function von dem Halbmesser (r) und der Synaphie (D). Diese Function beruht aber auf einer sehr schwierigen Integral-Gleichung, welche die Mathematiker bis jetzt nur in den beiden einfachsten Fällen aufgelöst haben, erstens wenn die Röhre sehr eng, eine sogenannte Haarröhre ist, so dass man die zweite Potenz ihres Halbmessers gegen die erste vernachlässigen kann, oder zweitens, wenn sie so weit ist, dass ihr Querschnitt sehr gross wird im Verhältnisse zu D.

In dem ersten Falle, bei engen Röhren, kann man die Oberfläche für eine Halbkugel nehmen. Das Gewicht des Meniscus ist daher gleich dem einer Säule, deren Basis dem Querschnitt der Säule gleich ist und deren Höhe $= \frac{1}{3} r$ ist. Setzt man nun die Höhe des niedrigsten Punctes der Oberfläche $= h$, so ist die mittlere Höhe $= h + \frac{1}{3} r$, und

$$D = r(h + \tfrac{1}{3} r).$$

In dem zweiten Falle ist die Function weit verwickelter. Die von Laplace (*Supplem. à la théorie de l'action capillaire p. 66*) und nach ihm, jedoch ohne etwas Neues hinzuzufügen, von Poisson (*Nouvelle théorie de l'action ca-*

laire, p. 224) gegebenen Formeln habe ich in folgende für
Rechnung möglichst bequeme Form gebracht.

H sei die Höhe des tiefsten Punctes des Meniscus über
m Niveau in einem weiten Gefässe.

K die Höhe des Berührungskreises der Röhre und der
üssigkeit.

Also $M = K - H$ die Höhe des Meniscus.

R der Radius der Röhre.

m und *a* zwei Hülfsgrössen, so dass

$$a = \sqrt{D}$$

$$m = 1{,}414 . a + R,$$

ist

$$K = a + 0{,}305 . a^2 : R,$$

$$2 \text{ Log. } H = 0{,}579 + \text{Log. } a + \text{Log. } m - \frac{r}{a} \; 1{,}228.$$

Ich habe diese Formeln für eine Reihe von Werthen von
und *D* berechnet und gefunden, dass sie keineswegs immer
t den Beobachtungen übereinstimmen. In Röhren von 5—6 Mm.
dius ist der Unterschied zwar bei den Flüssigkeiten, deren
pphie klein ist, nicht sehr bedeutend; aber bei dem Wasser
eicht die Rechnung von den Beobachtungen weit mehr ab, als
Beobachtungsfehler betragen können, und dieses war zu
warten, weil hier die Bedingung, auf welcher die Formeln
ruhen, nämlich der hohe Werth von *D* im Verhältniss zum
ierschnitt, am wenigsten erfüllt wird. Ich habe daher Be-
nken getragen, die Correction nach den Laplace'sche-
rmeln zu berechnen, und es vorgezogen, folgendes einfache
erfahren einzuschlagen, das nach den Original-Beobachtun-
n verbessert werden kann, sobald die Mathematik ihre Auf-
be gelöst haben wird.

Eine andere Lücke in der mathematischen Entwickelung
trifft die Neigung der weiten Röhre. Die mittlere Höhe ist
zwar von der Neigung unabhängig, aber die Gestalt des Me-
iscus hängt von dem Neigungswinkel in hohem Grade ab, und
würde die Beobachtung in mehreren Fällen sehr erleichtern,
enn die Correction, die dann anzuwenden ist, genau bekannt
äre.

Bei der Reduction der Beobachtungen verfuhr ich folgen-
ermaassen: Gewöhnlich waren mehrere Beobachtungen inner

halb eines kleinen Temperatur-Intervalls, z. B. von 1° C., angestellt; aus diesen zog ich das Medium und betrachtete sie als *eine* Beobachtung. Ich berechnete dann aus den Ablesungen an der weiten Röhre die Höhe des Meniscus (M), wobei ich berücksichtigen musste, dass die Beobachtungsfehler fast ausschliesslich in einer *Verminderung* seiner Höhe bestehen; ich nahm dann seine krumme Oberfläche als halbes Sphäroïd, das die Wände der Röhre tangirte und von der wahren Gestalt nur sehr wenig abweichen konnte, und setzte daher:

$$D = \frac{rR}{R-r}\,(h - H + \tfrac{1}{3}r - \tfrac{1}{3}M)$$

$$= \frac{rR}{R-r}\,(h - K + \tfrac{1}{3}r + \tfrac{2}{3}M),$$

je nachdem die untere oder die obere Grenze des Meniscus genauer beobachtet zu sein schien.

Die einzelnen Werthe von D wurden dann in einem hinlänglich grossen Maassstabe auf ein Netz gezeichnet, so dass die Temperatur (t) die Abscissen und D die Ordinaten bildete. Diese gebrochene Linie wurde dann durch Beseitigung der schroffen Uebergänge in eine stetige Curve verwandelt, wobei jedoch auf den Werth der einzelnen Beobachtungen, ob sie z. B. nur auf *einer* Ablesung beruhten oder das Medium mehrerer waren, die gebührende Rücksicht genommen war. Diese *graphische* Methode glaubte ich hier, wie in mehreren anderen Beobachtungsreihen, z. B. denen, die zur Calibrirung einer Röhre dienen, dem gewöhnlichen Verfahren vorziehen zu dürfen, wo man irgend eine Interpolationsformel, etwa

$$D = A + Bt + Ct^2 + Dt^3,$$

annimmt, und die Constanten entweder nach der Methode der kleinsten Quadrate, oder gar, was zwar ganz verwerflich ist, aber dennoch oft geschieht, aus einzeln willkührlich herausgewählten Beobachtungen berechnet. Nur wo das Gesetz bereits bekannt ist, die Formel also nicht blos eine mathematische Fiction ist, wie z. B. bei der Berechnung einer Kometenbahn, bietet jenes Verfahren eine höhere Wahrscheinlichkeit dar, obgleich auch hier die graphische Methode als erste Annäherung von Nutzen ist. Aber wo gar kein Gesetz vorhanden ist, wie bei der Calibrirung von Röhren, oder wo man das Gesetz erst finden will und man nichts von ihm kennt als eine Anzahl Be-

obachtungen, deren Fehler eine gewisse Grenze nicht leicht überschreiten können, und dass es keine plötzlichen Uebergänge zulässt, wie es bei dem Einflusse der Wärme auf das spec. Gewicht, die Elasticität des Dampfes, die Synaphie der Fall ist, da bringt man durch eine solche aus 3 oder 4 Gliedern bestehende Formel nur constante Fehler in die Beobachtungen hinein. Dass übrigens einige Physiker solche Interpolationsformeln für den mathematischen Ausdruck eines Naturgesetzes halten und gar Maxima und Minima herausrechnen, die weit über die Grenzen der Beobachtung hinausgehen, darüber muss man sich wirklich verwundern.

Waren der Beobachtungsreihen mehrere, und dieses war fast immer der Fall, so construirte ich die jeder einzelnen Reihe angehörige Curve und nahm aus allen die mittlere Richtung, indem ich wiederum auf die Güte der Beobachtungen Rücksicht nahm, was sich hier eben so leicht und vielleicht noch etwas weniger willkührlich thun lässt als bei der üblichen Rechnungsweise. Auf diese Art erhält man für jede untersuchte Flüssigkeit eine Curve, aus der ich die Werthe von D für die folgenden Tabellen unmittelbar abgelesen habe.

In den Tabellen habe ich folgende Grössen berücksichtigt, welche mir für die Cohäsion der Flüssigkeiten von Interesse zu sein schienen.

1) ϱ, das *spec. Gewicht* für das Wasser nach Despretz (*Ann. de Chim. et de Phys. 1839. LXX.*), für Alkohol, Aether, Schwefelsäure, Schwefelkohlenstoff nach Muncke (*Mémoires présent. à l'Académie de Petersb. T. I. II.*). Für die übrigen von mir untersuchten Flüssigkeiten fand ich keine Beobachtungen über die Veränderungen, welche das spec. Gew. durch die Wärme erleidet, vor. Ich hoffe, diese Lücke bald durch eine in meinem Laboratorium ausgeführte Arbeit ausfüllen zu können.

2) D ist die schon öfter angeführte Constante. Sie drückt die mittlere Höhe der Flüssigkeit in einer Röhre von 1 Mm. Radius aus. Für jede andere Röhre von dem Radius $= r$ ist die mittlere Höhe $= D : r$.

3) $N = \sqrt{2D}$ ist die mittlere Dicke der Schicht Flüssigkeit, welche im Moment des Abreissens an der Adhäsionsplatte

hängt, hat also einen interessanten physikalischen Werth, der von der Grösse der Platte ganz unabhängig ist.

4) $M = \frac{\varrho}{m} \sqrt{2D}$ ist das, was ich (*Cohäsionslehre S. 70*) *Gewichts-Synaphie* genannt habe. Es ist das mittlere Gewicht, das die Adhäsionsplatte tragen kann, der Druck der Atmosphäre als Einheit genommen. Der absolute Werth des Gewichtes ist zwar der Grösse der Platte nicht genau proportional, indem durch die concave Oberfläche der Flüssigkeit an dem äussern Umfange der Platte eine Correction nöthig wird; aber wie bei Haarröhren die Correction bei sehr *engen* Röhren immer mehr verschwindet, so wird die Correction bei den Platten immer kleiner, je *grösser* der Durchmesser wird. Das *mittlere* Gewicht ist aber, auf Atmosphärendruck reducirt, unabhängig von der Grösse der Platte.

m ist = 10313 Mgr., der Druck einer Atmosphäre von 760 Mm. auf ein Quadratmillimeter.

$m : \varrho$ ist also die Höhe der Flüssigkeitssäule, deren Druck dem atmosphärischen gleich ist, und $M = \frac{\varrho}{m} N$.

Die Einheit von N ist also eine Linie, die von D eine Fläche, die von M eine blosse Zahl. ϱ ist eigentlich die Zahl der Milligr., welche ein Cubikmillim. der Flüssigkeit wiegt, also ein Gewicht.

Indessen habe ich von diesen drei Grössen, ϱ, N, M, nicht den absoluten Werth bestimmt, sondern nur den relativen, wenn man den Werth bei 0° C. = 1 setzt. Der absolute Werth wird zwar durch das von mir eingeschlagene Verfahren annähernd bestimmt, allein so lange die Correction, welche der Meniscus und die nie ganz fehlende Ellipticität der Röhre nöthig macht, nicht genau bekannt ist, kann man den Werth nicht so genau berechnen, als es die Ablesungen selbst gestatten würden. Auf die relativen Werthe bei verschiedenen Temperaturen haben diese Correctionen aber nur einen sehr untergeordneten Einfluss. Diese relativen Werthe bezeichne ich nun durch ϱ, D, N u. M.

I. Destillirtes Wasser.

Bei 0° ist $\varrho = 1{,}0000$,
D = etwa 15,42 bei 0°.

Temp. C.	ϱ.	*D.*	*N.*	*M.*
0°	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
5	1,0000	0,9876	0,9940	0,9940
10	0,9999	772	886	886
15	9993	672	833	826
20	9983	587	790	784
25	9972	504	748	721
30	953	417	703	663
35	942	326	656	601
40	925	238	612	539
45	904	150	565	473
50	882	059	517	406
55	859	0,8966	469	335
60	834	867	417	260
65	808	768	363	183
70	781	670	311	107
75	751	565	255	026
80	721	470	202	0,8945
85	689	375	152	867
90	657	281	099	786
95	624	185	047	706
100	588	090	8999	624.

Beobachtet wurde zwischen — 2,5° und + 93,4° C., aber der ing war in höheren Temperaturen so gleichförmig, dass ich die ibelle bis 100 fortgesetzt habe, und zwar mehrmals wieder- lt von Hrn. Dr. Sondhauss und mir, nur an den äusseren Gren- a der Temperaturen nicht öfter und daher etwas minder zu- rlässig. Die Tabelle ist unmittelbar den Beobachtungen ent- mmen und hat daher auch einige kleine Anomalien, die ich ;ht entfernen wollte.

Ich habe aus begreiflichen Gründen die Temperaturen in r Nähe des Maximums mit vorzüglicher Sorgfalt beobachtet; d theile daher die Resultate von Grad zu Grad mit.

Temp.	D.	N.
— 2,5°	1,0114	1,0055
2,0	079	039
1,0	032	016
0,0	000	000
+ 1,0	0,9968	0,9984
2	945	972
3	922	961
4	900	950
5	878	940
6	858	929
7	838	917
8	815	906
9	795	897
10	772	885

Die Anomalie im spec. Gewicht wiederholt sich also in der Synaphie nicht. Diese nimmt stetig ab von der niedrigsten, selbst unterhalb des Gefrierpunctes gehenden Temperatur bis in die Nähe des Siedepunctes hinauf. Ja, die Zunahme der Synaphie mit dem Fallen der Temperatur scheint sogar unter 0° in einem sehr beschleunigten Maasse zuzunehmen. Indessen sind die Beobachtungen in dieser Temperatur nicht zahlreich genug, um über so kleine Differenzen entscheiden zu können. Dass jedoch die Synaphie sich in niedrigen Temperaturen etwas rascher verändert als in höheren, d. h. die Curve der *D* nach der Abscissenlinie hin etwas convex ist, geht aus den Beobachtungen mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor. In höheren Temperaturen ist sie nahe geradlinig.

Die Curve der *M* dagegen hat eine schwache Concavität nach der Abscissenlinie hin.

Die Curve der *N* ist zwar der der *D* nicht parallel, folgt aber allen ihren Krümmungen.

Das spec. Gew. ändert sich selbst in den höchsten Temperaturen der Tabelle langsamer als *D*, *M* und *N*. — Aber *N* tritt ihr in raschem Verhältniss um so näher, je mehr die Temperatur steigt, und da die Synaphie der Temperatur nahe proportional ist, das spec. Gew. aber sich mit zunehmender Temperatur schnell verändert, so werden vermuthlich in einer die

…itze nicht sehr überschreitenden Temperatur die Werthe nicht stärker abnehmen als das spec. Gew.

II. *Alkohol.*

…pec. Gew. = 0,8208 gegen Wasser im Maximum, … etwa = 6,05 bei 0°.

Temp. C.	*ϱ*.	*D*.	*N*.	*M*.
0°	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
5	0,9952	0,9911	0,9954	0,9906
10	902	813	908	811
15	851	713	858	707
20	799	612	804	607
25	743	497	745	499
30	696	378	680	386
35	645	245	614	273
40	592	112	545	156
45	539	0,8974	473	028
50	486	831	397	0,8915
55	434	668	317	791
60	380	541	241	668
65	324	400	164	545
70	268	259	087	423
75	213	119	009	300.

…on Hrn. Sondhauss und mir, mehrere gut stimmende …htungsreihen zwischen 0° und 75°, die über den Haupt…er Curven keinen Zweifel übrig lassen. Die Curve der …der geraden Linie sehr nahe, doch scheint in höherer …atur eine kleine Beschleunigung in der Abnahme von *D* …ten.

…ch *M* hat eine schwache Beschleunigung in seiner Ab… in höherer Temperatur.

…berall, selbst in *N*, ist die Abnahme der Synaphie stär… die des spec. Gewichtes.

III. *Weingeist.*

…ec. Gew. = 0,9274 bei 0° gegen Wasser im Maximum, … etwa = 6,70 bei 0°.

Temp. C.	*ϱ*.	*D*.	*N*.	*M*.
0°	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
5	0,9956	0,9906	0,9952	0,9908

Temp. C.	ϱ.	*D.*	*N.*	*M.*
10°	0,9913	0,9813	0,9906	0,9820
15	870	718	858	730
20	828	625	811	643
25	784	530	768	550
30	739	436	725	473
35	694	341	672	376
40	647	249	616	277
45	601	154	567	185
50	556	061	519	097
55	510	0,8966	469	005
60	465	874	419	0,8915
65	417	778	369	823
70	369	686	318	732
75	322	592	268	640
80	275	500	218	548.

Die Beobachtungen gehen von — 2° bis 76° und weisen ziemlich genau auf eine gerade Linie hin, d. h. die Veränderung der Synaphie ist der Temperatur nahe proportional. Indessen war diese Reihe von mehreren, die ich mit Weingeist von einem dem obigen nahe stehenden spec. Gewichte angestellt habe, die regelmässigste.

IV. Weingeist.

Spec. Gew. = 0,9867 bei 0°,
D etwa = 8,80 bei 0°.

Temp.	ϱ.	*D.*	*N.*	*M.*
0°	1,000	1,000	1,000	1,000
5	0,998	0,989	0,995	0,992
10	995	75	988	983
15	992	62	981	973
20	989	50	975	964
25	986	39	969	955
30	982	27	963	946
35	979	17	958	937
40	975	06	953	929
45	972	0,8971	948	921
50	968	90	943	914
55	965	84	940	909

Temp.	p.	D.	N.	M.
60°	0,969	0,880	0,938	0,902
65	958	875	936	896
70	954	871	933	891
75	950	867	931	885
80	946	863	928	879

Curven der Synaphie geben eine stärkere Convexität ie der Temperaturen, als bei irgend einer andern der r untersuchten Flüssigkeiten. Allein die einzelnen Bengen zeigten zu grosse Anomalien, als dass ich dieser einen andern als annähernden Werth zusprechen möchte. ie Veränderungen des spec. Gewichtes in höherer Temsind bei den verdünnten Weingeisten nicht zuverlässig

obachtet ist zwischen 1° und 76°.

V. *Essigäther.*

ec. Gew. = 0,866,
= 6,10 bei 0° etwa.

Temp.	D.	N.
−10°	1,0325	1,0161
− 5	0162	0081
0	0000	0000
+5	0,9849	9925
10	9692	9849
15	9541	9768
20	9384	9687
25	9202	9592
30	9045	9510
35	8874	9419
40	8704	9328
45	8533	9236
50	8318	9118
55	7921	8900
60	7532	8678
65	7142	8451.

eobachtet wurde von −8,5° bis 64°.

zwei gut stimmenden Beobachtungen war die stärkste ung der Curve bei etwa 50°, indem die Abnahme der

Synaphie hier schnell in eine beträchtlich grössere überging. Von hier aus näherte sich die Curve sowohl bei der steigenden als der fallenden Temperatur einer geraden Linie. Indessen müssen die Einzelheiten an der Gestalt der Curve einer neuen Untersuchung vorbehalten bleiben.

Die Veränderungen des spec. Gewichtes durch die Wärme sind beim Essigäther noch nicht untersucht und die Rubriken ϱ und M fehlen daher.

VI. Aether.

Spec. Gew. = 0,737 bei 0°,
D etwa = 5,40 bei 0°.

Temp.	ϱ.	*D*.	*N*.	*M*.
−5°	1,0074	1,0221	1,0109	1,0182
0	000	000	000	000
+5	0,9924	0,9768	0,9883	0,9809
10	851	534	766	620
15	777	305	645	430
20	705	074	526	245
25	632	0,8841	402	055
30	559	608	277	0,8867
35	480	379	154	678.

Beobachtet von −6° bis 35°. Er war frei von Wasser und Alkohol.

Die Reihe weicht nur sehr wenig von der geraden Linie ab, und dieses sowohl bei *D* als bei *M*.

Das spec. Gew. ändert sich nur etwa ⅔ so stark als *N*.

VII. Schwefelkohlenstoff.

Spec. Gew. bei 0° = 1,29,
D = 5,10 bei 0°.

Temp.	ϱ.	*D*.	*N*.	*M*.
−5°	1,006	1,010	1,005	1,010
0	00	00	00	00
+5	0,994	0,990	0,995	0,989
10	89	80	90	79
15	83	70	85	68
20	77	61	80	58
25	72	51	75	48
30	66	41	70	37
35	60	31	65	26

...obachtet von —5° bis 36°.

...e unmittelbaren Beobachtungen sind weniger regelmässig ... anderen Flüssigkeiten gewesen, indessen ohne Tendenz ...r bedeutenden Abweichung von der geraden Linie. Ich ...her nur 3 Decimalstellen und in *N* und *M* eine gleich-... Abnahme angenommen. Der Schwefelkohlenstoff ist ...len von mir bis jetzt untersuchten Körpern der einzige, ... das spec. Gew. schneller abnimmt als der Werth von *N*.

VIII. *Essigsäure.*

...ec. Gew. = 1,0468 bei 19,3°.

...nige Versuche ergaben eine Abnahme in den Werthen ... und *N*, die derjenigen des Schwefelkohlenstoffes nahe ...kam.

...ch die *Ameisensäure* hat eine beträchtliche Abnahme der ...le durch die Temperatur. Vollständige Tabellen über ...säuren werde ich späterhin bekannt machen.

IX. *Schwefelsäure.*

...ec. Gew. = 1,80 etwa,

... = etwa 8,40 bei 0°.

Temp.	ρ	D	N	M
0°	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
5	0,9973	0,9922	0,9961	0,9934
10	945	838	917	863
15	917	741	870	788
20	888	632	813	703
25	858	517	754	616
30	831	391	689	526
35	802	264	625	434
40	772	133	557	339
45	748	0,8999	486	247
50	718	849	406	141
55	692	698	326	039
60	665	535	238	0,8929
65	636	366	145	813
70	614	202	055	706
75	587	041	0,8966	596
80	561	0,7867	870	480

Temp.	ρ.	D.	N.	M.
85°	0,9534	0,7653	0,8764	0,8356
90	506	489	654	226
95	478	296	541	095
100	447	099	367	0,7960.

Die Beobachtungen fallen blos zwischen 12 und 90°, daher die niedrigsten und höchsten Grade nicht ganz sicher sind.

Das spec. Gew. dieser Säure konnte durch ein Versehen nicht genau bestimmt werden; es war indessen von 1,84 nicht sehr verschieden. Die Veränderungen des spec. Gewichtes durch Wärme sind nach Muncke's Versuchen bei einer Säure von 1,836 bei 12° berechnet.

Die Curven für *D* und *M* sind in niederen Temperaturen schwach concav nach unten, d. h. die Synaphie nimmt in höheren Temperaturen in beschleunigtem Verhältniss zu, doch ist der Unterschied nicht bedeutend.

X. Verdünnte Schwefelsäure.

Spec. Gew. = 1,5138 bei 16,3° gegen Wasser im Maximum.

Ich habe nur zwischen 30 und 47° beobachtet. Die Synaphie nahm ab und, wie zu erwarten, in einem Verhältniss, das etwas stärker war als beim Wasser und etwas kleiner als bei der concentrirten Säure.

XI. Kalilösung.

Spec. Gew. = 1,2330 bei 16,3° gegen Wasser im Maximum, *D* etwa = 7,7 bei 0°.

Temp.	D.	N.
0°	1,000	1,000
5	0,977	0,989
10	55	77
15	32	65
20	09	53
25	0,887	42
30	67	31
35	50	22
40	35	14
45	22	06
50	10	00

Temp.	D.	N.
55°	0,800	0,894
60	0,791	89
65	82	84
70	74	79
75	65	75
80	57	70
85	49	66
90	40	60
95	33	56
100	27	53.

Zwei gut stimmende Reihen zwischen 12 und 97°.

Die Curve von *D* ist nach unten convex, also die Abnahme r Synaphie wird in höheren Temperaturen etwas verzögert. Die rve scheint aus 2 hyperbolischen Armen zu bestehen, die sich va bei 50° vereinigen und bei grösseren und kleineren Temperaen allmählig in eine gerade Linie übergehen. Man wird dabei die Anomalie erinnert, welche in der Auflöslichkeit mehrerer lze in Wasser stattfindet und wobei, wie man wohl jetzt anhmen darf, *allezeit* ein chemischer Process in der Flüssigkeit attfindet, nämlich die Ausscheidung von chemisch gebundenem asser. Indessen reichen die Beobachtungen nicht hin, um er so feine Unterschiede zu entscheiden.

M kann nicht bestimmt werden, da das Gesetz der Verderung von ϱ noch unbekannt ist.

Hr. Dr. Sondhauss theilt auch (S. 33) einige Versuche t, die er am *Schwefel* zwischen 111 und 129° angestellt hat. e geben bei 111° etwa $D = 4,2$ und eine sehr schnelle Abhme mit dem Steigender Temperatur. Ich werde bei einer rtsetzung dieser Arbeit auch genaue Beobachtungen am Schwe mittheilen, der in höheren Temperaturen so viele interesnte Erscheinungen darbietet.

Um die Intensität der Abnahme der Synaphie mit dem Stein der Temperatur für verschiedene Körper mit einander vergleichen zu können, will ich aus den Beobachtungen noch zwei feln zusammenstellen, in welchen die Flüssigkeiten nach der hnelligkeit, mit der die Werthe von *D* und die von *M* abhmen, geordnet sind. Die Werthe von *N* eben so zusammenzustellen, ist unnöthig, da *N*, welches $\sqrt{D}$ proportional ist,

denselben Gang befolgt, nur etwa halb so rasch. Am Schlusse dieser ganzen Arbeit, welche eine weit grössere Anzahl von Körpern umfassen wird, werde ich eine graphische Darstellung geben, aus welcher man sehen wird, dass die Abweichung von der geraden Linie bei allen genau untersuchten Körpern nur durch eine Zeichnung in ziemlich grossem Maassstabe bemerklich gemacht werden kann.

Tabelle über die Werthe von D.

Temp.	Aether.	Kali.	Essigäther.	Alkohol 0,8209.	Schwefelsäure 1,84.	Schwefelkohlenstoff.	Weingeist 0,9274.	Wasser.
-10°			1,0323					
-5	1,0221		162			1,010		
0	000	1,000	000	1,0000	1,0000	000	1,0000	1,0000
+5	0,9766	0,977	0,9849	0,9911	0,9922	0,990	0,9906	0,9876
10	534	55	692	818	836	80	813	772
15	305	32	541	718	741	70	718	672
20	074	09	384	612	632	61	625	587
25	0,8841	0,887	202	497	517	51	530	504
30	608	67	045	373	391	41	436	417
35	379	50	0,8874	245	264	31	341	326
40		35	704	112	133	22	249	238
45		22	533	0,8974	0,8999		154	150
50		10	316	832	849		061	059
55		00	0,7921	668	698		0,8966	0,8966
60		0,794	532	541	585		874	867
65		82	142	400	366		778	768
70		74		251	202		686	670
75		65		119	041		592	566
80		57			0,7867		500	470
85		49			682			375
90		40			489			281
95		33			296			185
100		27			099			093.

Den Weingeist von 0,9667 habe ich nicht mit aufgenommen, weil seine sehr stark gekrümmte Curve mehrere andere kreuzt und dieses wahrscheinlich von zufälligen Umständen herrührt. Bei den übrigen Flüssigkeiten ist die Reihefolge nur dann unentschieden oder gekreuzt, wenn sie einander sehr nahe

stehen. *Aether* und *Kali*, beides basische Körper, sind in niedrigen Temperaturen einander fast gleich, doch behauptet das Kali immer eine geringere Abnahme der Synaphie als Aether und entfernt sich in höheren Temperaturen immer weiter von ihm. Der *Essigäther* ist nach beiden Seiten hin scharf gesondert. Dagegen stehen der Alkohol und die Schwefelsäure einander wieder sehr nahe und die Curve des Alkohols scheint sogar in höheren Temperaturen die der Säure zu kreuzen, jedoch entfernen sie sich nie weit von einander. Die Stelle des *Schwefelkohlenstoffes* ist nicht ganz sicher. In niedrigen Temperaturen fällt er beinahe mit dem Alkohol zusammen, in höheren Temperaturen trennen sie sich; ob sich dieses bei Beobachtungen mit ganz reinem Schwefelkohlenstoff bestätigen wird, muss einer spätern Untersuchung vorbehalten werden. Beim *Wasser* ändert sich in niederen Temperaturen der Werth von *D* etwas langsamer als bei dem Alkohol und der Schwefelsäure. Aber in hohen Temperaturen, wo die Unterschiede grösser und daher zuverlässiger werden, tritt es entschieden gegen das Ende der Reihe und nur seine Stellung gegen den Weingeist von 0,9274 wird ungewiss, da sich hier der Werth noch etwas langsamer zu verändern scheint als im Wasser. Aber, wie schon erwähnt, hat diese Reihe nicht die Zuverlässigkeit, welche ich den Reihen über Wasser und einige andere Flüssigkeiten geben konnte.

Sehen wir von dem verdünnten Weingeiste und dem Schwefelkohlenstoffe ab, so ist die Reihefolge der Körper nach der Geschwindigkeit der Abnahme von *D* oder der Steilheit der Curve: *Aether* und *Kali*, *Essigäther*, *Alkohol* und *Schwefelsäure*, *Wasser*. Der Aether hat unter den genannten Körpern den kleinsten absoluten Werth von *D*, etwa 5,4, und das Wasser den grössten, etwa 15,4; indessen ist es nicht wahrscheinlich, dass die Synaphie, wo sie kleiner ist, jedesmal auch schneller abnehme.

Tabelle über die Werthe von M.

Temp.	Aether.	Schwefel-kohlenstoff.	Alkohol 0,8209.	Weingeist 0,9274.	Schwefel-säure.	Wasser.
-5°	1,0182	1,010				
0	,000	00	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
5	0,9809	0,989	0,9906	0,9908	0,9934	0,9940
10	620	79	811	820	863	886
15	430	68	707	730	788	826
20	245	58	607	643	703	784
25	055	48	499	550	616	721
30	0,8867	37	386	473	526	663
35	678	26	273	376	434	601
40		16	156	277	339	539
45			028	185	247	473
50			0,8915	097	141	406
55			791	005	039	335
60			668	0,8915	0,8929	260
65			545	823	813	183
70			418	732	706	107
75			300	640	596	026
80					480	0,8945
85					356	867
90					226	786
95					095	706
100					0,7960	624.

Die übrigen Flüssigkeiten konnte ich nicht mit aufführen, weil bei ihnen die Veränderungen des spec. Gewichtes durch die Wärme noch nicht untersucht sind.

Die Curven, welche aus der Construction dieser Tabelle hervorgehen, sind in der Regel etwas weniger steil als die Curven der D, weil ϱ sich weniger rasch verändert als $\sqrt{D}$ oder N. Aber sie zeigen einen etwas höhern Grad von Regelmässigkeit. *Aether* steht entschieden an dem einen Ende der Reihe, dann haben *Alkohol* und *Schwefelkohlenstoff* und wiederum *Weingeist* und *Schwefelsäure* einen fast gleichen Gang. Weit von den übrigen getrennt ist das *Wasser*, welches zu gleicher Zeit die stärkste absolute Synaphie sowohl in dem Werthe von D als von N hat und, wenigstens in niedrigen Temperaturen, die kleinste Veränderung des spec. Gewichtes. Die

Reihefolge ist also: *Aether*, *Alkohol* und *Schwefelkohlenstoff*, *Weingeist* und *Schwefelsäure*, *Wasser*.

Wenn man die Werthe von N eben so zusammenstellt, wie ich es bei denen von D und M gethan habe, und die Curven construirt, so findet man, wie natürlich, die Veränderungen weit kleiner als bei D und M und gewöhnlich nicht viel grösser als bei dem spec. Gew.; ja, bei dem Schwefelkohlenstoffe scheint das spec. Gewicht sogar etwas schneller vorzuschreiten als N. $N:\varrho$ oder $D:\varrho\varrho$ sind daher beinahe constant; indessen sind die Veränderungen von $N:\varrho$ noch sehr deutlich wahrzunehmen.

Zwischen der Synaphie und dem spec. Gew. lässt sich also für jetzt noch kein bestimmter Zusammenhang nachweisen. Aber beide, so wie die Elasticität, wurzeln in derselben Kraft, nämlich der Cohäsion der flüssigen Theile, und es ist nicht wahrscheinlich, dass die Einflüsse, welche die Wärme auf sie übt, ganz von einander unabhängigen Gesetzen folgen sollten. Aber dieses zu finden, dazu reichen die vorhandenen Mittel nicht aus, und wenn die Speculation uns den Weg nicht abkürzt, so werden wir das Ziel nur auf dem langsamen Wege des Experiments erreichen können, indem man in einer langen Röhre jene drei Haupteigenschaften der verschiedensten Körper untersucht, nämlich das *spec. Gewicht*, die *Synaphie* und die *Elasticität*, sowohl in ihren absoluten Werthen bei der gewöhnlichen Temperatur, als in den Veränderungen, welche sie nach der Höhe der Temperatur erleiden. Es wäre wohl zu wünschen, dass diese mühsamen und wenig populären, aber für den physischen Zustand der Körper sehr wichtigen Untersuchungen die Physiker mehr beschäftigen möchten, als es bisher der Fall war.

Alle meine Versuche zeigen also eine Abnahme der Synaphie, die dem Steigen der Temperatur nahe proportional ist, und dieser Gang setzt sich, wie die Versuche am Wasser darthun, selbst unterhalb des Frostpunctes fort, wenn die Flüssigkeit durch die Entfernung störender Ursachen vor dem Erstarren geschützt ist *). Die Synaphie setzt sich auch über den

*) Es ist eine paradoxe Behauptung, die aber durch die vorhandenen Beobachtungen nicht widerlegt wird, dass die Ursache des Erstarrens, d. h. *Krystallisirens* einer Flüssigkeit nie in ihr selbst liege, sondern dass dazu stets das Hinzutreten eines fremden, in der

Siedepunct hinaus ohne Zweifel auf ähnliche Weise fort, und wenn man nicht überzeugt sein könnte, dass der Siedepunct, der von Ursachen abhängt, die der Natur der Flüssigkeiten ganz fremd sind, keinen kritischen Punct in den Eigenschaften der Flüssigkeiten bilden kann, so könnte man die Synaphie sogar mehrere Grade über den Siedepunct hinaus beobachten, wenn man die beiden unten zusammengeschmolzenen Röhren auch oben mit einander verbände. Wenn man annehmen dürfte, dass die Synaphie sich über den Siedepunct hinaus ungefähr eben so verändert wie zwischen 0° und dem Siedepunct, so liesse sich die Temperatur berechnen, wo $D=0$ wird. Er fiele bei Wasser auf 520°, bei Alkohol auf 400°, bei Aether und Essigäther auf 220° etwa. Indessen ist diese Annahme zuverlässig falsch; die Temperatur, wo $D=0$ wird, kann viele Grade niedriger und Hunderte von Graden höher liegen, ja vielleicht existirt er gar nicht und die Synaphie nimmt mit dem Steigen der Temperatur asymptotisch ab.

Ist dieses Letzte der Fall nicht und ist wirklich ein Punct vorhanden, wo D und N und $M=0$ werden, und der Gang der Synaphie im Verhältnisse zur Temperatur scheint dafür

---

Regel festen Körpers nöthig sei, der die Flüssigkeit vorhin nicht berührt hatte. *Frostpunct* ist die Temperatur, bei welcher der feste Körper schmilzt; aber keine Flüssigkeit erstarrt bei dieser Temperatur, wenn sie nicht mit dem gleichartigen festen Körper in Berührung kommt, sondern bleibt noch mehrere Grade unterhalb flüssig, 10, 20, ja oft 100° und darüber. Irgend ein Zufall führt dann früher oder später das Erstarren herbei. Aber dieser Zufall besteht wahrscheinlich gewöhnlich nur in der Berührung mit einem der zahllosen in der Luft schwebenden Theile oder mit einem andern unberührt gewesenen festen Körper. Eine eingeschlossene Flüssigkeit erstarrt, wenn sie geschüttelt wird, indem sie einen bisher freien Theil von der innern Wand des Gefässes berührt. Unter allen Körpern, die man in dieser Beziehung untersucht hat, lässt sich das *Wasser* am wenigsten unter seinen Frostpunct abkühlen, nach höchstens 8 bis 10° erstarrt es selbst in Thermometerkugeln. Aber das Wasser dehnt sich von +4° an aus, wenn es sich abkühlt; es muss daher durch seine Abkühlung mit einer bisher freien Oberfläche in Berührung kommen. Schwefel, Phosphor und einige leichtflüssige Salze können bei einiger Vorsicht bei der grössten Winterkälte flüssig erhalten werden. — Ganz dasselbe gilt von übersättigten Salzlösungen.

sprechen, so würde die Flüssigkeit als solche aufhören existiren, und man darf sich an die zuerst von Cagniard-atour beobachtete, aber von ihm, wie selbst von Laplace, richtig gedeutete Erscheinung erinnern (*Ann. de Chim. et de ys. XXI. 178*), wo die Flüssigkeit, deren spec. Gew. immer mehr abnimmt, bei einer gewissen hohen Temperatur nicht mehr solche existiren kann, weil ihr Dampf, dessen Temperatur Maximum mit der Temperatur im raschen Verhältnisse steigt, eben so grosses spec. Gew. erlangt hat wie die Flüssigkeit hat. Vielleicht entdeckt man einmal eine Flüssigkeit, bei welcher dieser Uebergangspunct bei geringeren, leicht zugänglichen Compressionen stattfindet.

Dem Gegenstande unserer Arbeit nahe verwandt ist die Erscheinung im Leidenfrost'schen Versuche. Sie ist, aller Bemühungen ungeachtet, noch nicht ganz aufgeklärt, und alle Versuche, die man seit 6 Jahren gemacht hat, so zahlreich sind, haben nichts von Belang dem hinzugefügt, was ich theils nach Anderer, theils nach eigenen Beobachtungen meiner *Cohäsionslehre S. 123* zusammengestellt habe. Die jetzt herrschende Ansicht, dass bei der Temperatur der heissen Unterlage, auf welcher der Tropfen ruht, keine Benetzung stattfindet, gewinnt durch die schnelle Abnahme der Synaphie mit dem Zunehmen der Temperatur eine neue Stütze. Um jedoch hier mit einer grössern Sicherheit verfahren zu können, ist es nothwendig, auch die Veränderungen kennen zu lernen, welche bei der Anziehung zwischen heterogenen Flüssigkeiten stattfindet, z. B. zwischen Quecksilber und Wasser oder einem Oele. Die Versuche, welche darüber in einem, dem oben für homogene Flüssigkeiten beschriebenen ganz ähnlichen Apparate angestellt werden können, werde ich in einer Fortsetzung dieser Abhandlung bekannt machen.

LVII.

Rechtfertigung der Volumentheorie gegen Löwig's Bemerkungen.

(Bd. XXII. Heft 4. S. 244—246 dies. Journ.)

Von

H. SCHRÖDER.

§. 1.

Löwig's Bemerkungen gegen die Volumentheorie haben im Allgemeinen den doppelten Zweck: 1) zu zeigen, dass die Betrachtung und Bezeichnung der Zusammensetzung eines Körpers nach Atomvolumen seiner Bestandtheile rein der Willkühr überlassen sei und dass daher aus solchen Betrachtungen schlechterdings nichts über die wahre Constitution chemischer Verbindungen geschlossen werden könne; und 2) die ältere Ansicht von den Sauerstoffsäuren und Sauerstoffsalzen gegen die aus der Volumentheorie wider dieselbe beigebrachten Gründe zu rechtfertigen.

Ich habe daher zu zeigen, dass die Volumentheorie auf unbestreitbaren Thatsachen beruht und eine willkührliche Anwendung auf gegebene Verbindungen überall da *nicht* zulässt, wo hinreichende Beobachtungen vorliegen, — und zweitens, die Gründe zu rechtfertigen, die ich aus der Volumentheorie gegen die ältere Ansicht von den Säuren und Sauerstoffsalzen geltend gemacht habe.

Zugegeben zunächst, dass es viele Reihen von Verbindungen giebt, auf welche die Volumentheorie wegen der Mangelhaftigkeit der bisher vorliegenden Beobachtungen noch nicht mit Glück angewandt werden kann, — zugegeben, dass von den Angaben über die Zusammensetzung der Körper nach Atomvolumen, welche sich in meinem ersten Versuche einer Begründung der Volumentheorie finden, manche noch den Charakter der Willkühr an sich tragen und nothwendig an sich tragen *müssen*, wenn der Versuch, dieselben aufzustellen, schon jetzt gemacht werden sollte, was ich deshalb für ungefährlich hielt, weil solche Angaben jedenfalls der Anlass zu weiteren Untersuchungen werden, weil der Weg vorgezeichnet ist, auf welchem dieselben bestätigt oder berichtigt werden können, — diess Alles zugegeben, bleibt dennoch gewiss, dass für man-

che Reihen von chemischen Verbindungen ihre Zusammensezzung nach Atomvolumen ihrer Bestandtheile sich schon jetzt mit *Sicherheit* angeben lässt, und dass die Volumentheorie, wie ich sie aufgestellt habe, in sich selbst das Kriterium der Wahrheit enthält und jede Willkühr ausschliesst, sobald nur die von ihr geforderten Beobachtungen vorliegen. Es bleibt eben so nichtsdestoweniger wahr, dass der Weg, den ich eingeschlagen habe, schon jetzt zu sehr vielen gültigen Schlüssen über die Zusammensetzung gewisser Körperclassen geführt hat.

§. 2.

Ich will diess in einigen Beispielen zeigen.

Setzen wir nichts voraus und lassen wir die Thatsachen für sich reden.

1) Berechnen wir die Atomvolumen von Kupferoxyd, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, Bleioxyd und Quecksilberoxyd nach den besten, von Karsten, Boullay, Kupffer und le Royer und Dumas gegebenen Bestimmungen des spec. Gewichtes dieser Oxyde von der Form RO; ziehen wir von jedem dieser Oxyde das Atomvolumen des Metalles ab, so bleibt jedesmal sehr nahe derselbe Rest, nämlich 33. Diess ist die erste Thatsache.

2) Berechnen wir ferner eben so die Atomvolumen von Kobaltoxyd, Eisenoxyd, Antimonoxyd, Wismuthoxyd und rothem Bleisuperoxyd, ebenfalls nach den Messungen genannter Beobachter und von Mohs; ziehen wir von jedem dieser Oxyde von der Form R_2O_3 das doppelte Atomvolumen des Metalles ab, so bleibt jedesmal wieder sehr nahe ganz der gleiche Rest, nämlich 3×33. Diess ist die zweite Thatsache.

3) Berechnen wir das Atomvolumen von Eisenoxydoxydul, Fe_3O_4, nach der besten vorhandenen Messung von Boullay und ziehen wir das dreifache Atomvolumen des Eisens ab, so bleibt der Rest 4×33.

4) Ziehen wir von dem Atomvolumen des Wassers, H_2O, 1×33 ab, und von dem Atomvolumen des Wasserstoffsuperoxyds, H_2O_2, nach der Messung von Thénard berechnet, 2×33, so bleibt wieder jedesmal sehr nahe der gleiche Rest, nämlich 2×39. Diess ist die fünfte Thatsache.

§. 3.

Diese von aller Willkühr freien Beobachtungen erlauben den Schluss, dass 1 At. Sauerstoff in all diesen Oxyden mit dem Volumen 33 enthalten sei, 1 At. Wasserstoff im Wasser und Wasserstoffsuperoxyd mit dem Volumen 39, und die betreffenden Metalle in den genannten Oxyden mit dem Volumen, welches ihnen im isolirten Zustande zukommt. Sollte die Gültigkeit dieses Schlusses noch bezweifelt werden, so ist derselbe von anderer Seite vollkommen bekräftigt. Ich habe nämlich gezeigt, dass die spec. Wärme des Atoms zusammengesetzter Körper die Summe der spec. Wärmen der Bestandtheile ist, wenn diese mit gleichen Condensationen in den Verbindungen enthalten sind.

Regnault hat in neuerer Zeit sehr ausgezeichnete Messungen über die spec. Wärme zusammengesetzter Körper bekannt gemacht. Vergleichen wir die spec. Wärmen der genannten Oxyde nach Regnault's Messungen. (Man vergleiche meine dahin gehörige Arbeit: *Pogg. Ann. Bd. LII. Stück 2. S. 269—281.*)

1) Ziehen wir von der spec. Wärme des Atoms der genannten Oxyde von der Form RO die spec. Wärme des Atoms der Metalle ab, so bleibt jedesmal sehr nahe der gleiche Rest für die spec. Wärme des Atoms O, nämlich 30.

2) Ziehen wir von der spec. Wärme des Atoms der genannten Oxyde von der Form R_2O_3 die doppelte spec. Wärme des Atoms Metall ab, so bleibt wieder jedesmal sehr nahe der gleiche Rest, nämlich 3×30, also für das Atom Sauerstoff wieder 30.

3) Ziehen wir von der spec. Wärme von R_3O_4 die dreifache spec. Wärme des Atoms Eisen ab, so bleibt als Rest 4×30, also wieder dieselbe spec. Wärme für das Atom O.

Durch diese doppelte Bekräftigung der Darstellung von der Zusammensetzung der genannten Oxyde, die ich gegeben habe, ist daher der Wissenschaft eine *Thatsache* gewonnen, die an Erwiesenheit keiner andern chemischen Thatsache nachsteht. Gleichwohl glaubt Löwig, etwas *cavalièrement*, die ganze Volumentheorie als reine Willkühr in Bausch und Bogen abfertigen zu können, blos deshalb, weil es allerdings Jedem frei

sht, die Volumentheorie zu gebrauchen, um rein willkührliche rstellungen über die Zusammensetzung der Körper daraus ab- leiten, wovon in jenem Aufsatze Löwig's sehr treffende Bei- spiele gegeben sind.

§. 4.

Versuchen wir dieselben Betrachtungen auf einige Oxyde n der Form RO_2 und R_2O auszudehnen. Ziehen wir von m Atomvolumen des Zinnoxyds und der antimonigen Säure, ch den Beobachtungen von Neumann, Boullay und Kar- sten, die Atomvolumen der Metalle ab, so bleibt als Rest je- smal sehr nahe 33. Diese Beobachtung macht wahrschein- lich, dass in diesen Oxyden das Atom Sauerstoff mit der Hälfte s Volumens enthalten sei, wie in den früher betrachteten, wo- ch diese Oxyde zu bezeichnen wären als SnO^2_1 und SbO^2_1. reilich lassen sich diese Oxyde, wie Kopp in seiner *Kritik r Volumentheorie (Poggend. Ann. Bd. LII. St. 2. S. 249)* zeigt hat, eben so gut auch betrachten als $Sn^2/_3O^2_2$ und $Sb^2/_3O^2_2$, wonach das Atom O wieder mit dem Volumen 33 in densel- n enthalten wäre, das Atom des Metalles aber eine Conden- tion auf $^2/_3$ seines Volumens erlitten hätte. So lange nun cht durch eine Reihe *analoger* Verbindungen ermittelt wer- n kann, welche von beiden Ansichten die richtige ist, eiben beide nur mehr oder weniger wahrscheinlich, mei- etwegen willkührlich. Aber jedenfalls ist die gegebene Be- erkung, so wie die beobachtete spec. Wärme dieser Oxyde sofern entscheidend, dass die Elemente dieser Oxyde in ganz nderer Weise, nämlich nicht ohne Condensation, mit einander Verbindung getreten sind wie in den früher betrachteten xyden, und schon diess ist eine der Wissenschaft gewonnene hatsache.

§. 5.

Wenden wir dieselbe Betrachtung auf Kupferoxydul und Sil- roxyd an. Wenn wir vom Atom des Kupferoxyduls, nach den essungen von Karsten, le Royer u. Dumas, Boullay d Mohs, das doppelte Atomvolumen des Kupfers abziehen, bleibt im Mittel als Rest 60,5; bei dem Silberoxyd im Mittel 3,4. Die Beobachtung kann vermuthen lassen, dass in diesen

Oxyden das Atom Sauerstoff mit dem doppelten Volumen, nämlich mit 2 × 33 enthalten ist, wonach dieselben zu bezeichnen wären als $Cu^2_2\,O^1_2$ und $Ag^2_2\,O^1_2$. Diese Ansicht von der Constitution dieser Oxyde *kann* irrig sein, sie wird jedenfalls erst noch durch eine Reihe anderweitiger Beobachtungen bestätigt werden müssen; aber sicher ist, dass das Silberoxyd sich nicht betrachten lässt als zusammengesetzt aus 2 Volumen Silber plus 1 At. Sauerstoff mit dem Volumen 33. Die Elemente, oder das eine oder andere Element, sind in diesen Oxyden jedenfalls in einem andern Condensationszustande enthalten als in den Oxyden von der Form R O und R_2O_3 etc., die wir betrachtet haben. Auch diess ist eine der Wissenschaft durch die Volumentheorie gewonnene Thatsache. Gleichwohl nimmt Löwig an, das Silberoxyd sei $Ag^2_2\,O^1_1$, um seine Ansicht von den Sauerstoffsalzen zu unterstützen.

§. 6.

Gehen wir nun zur Betrachtung einiger Salze über. Karsten hat ausgezeichnete Messungen des spec. Gewichtes einiger Salze gegeben. Alle Beobachtungen, die ich den folgenden Betrachtungen zu Grunde lege, sind von ihm. Berechnen wir die Atomvolumen von schwefelsaurem Kupferoxyd, schwefelsaurem Zinkoxyd und schwefelsaurem Silberoxyd, ziehen wir die Volumen der Metalle hiervon ab, so erhalten wir nach der Reihe die Reste: 233,8, 237,1 und 236,1, also jedesmal den gleichen Rest; im Mittel 236. Nun hat aber das Atom Schwefel für sich das Volumen 101, das Atom O, wie wir gesehen haben, in einer Reihe von Oxyden das Volumen 33; 4 × 33 + 101 ist jedoch 233. Es folgt also daraus, dass in den genannten schwefelsauren Salzen das Metall und der Schwefel mit dem Volumen enthalten sind, welches sie im isolirten Zustande haben, das Atom Sauerstoff aber wieder mit dem Volumen 33. Diese Beobachtung ist im Zusammenhange mit den früheren so lehrreich und interessant, sie ergiebt sich so sehr frei von jeder willkührlichen Auslegung, dass sie sicherlich als ein Gewinn für die Wissenschaft zu betrachten ist. Wir haben nun aber gesehen, dass im Silberoxyd die Elemente *andere* Condensationszustände haben, folglich ist das Silbersulfanid *nicht* schwefelsaures Silberoxyd. Eben so wenig lassen sich die

schwefelsauren Salze von Baryt, Strontian, Kalk und Magnesia als Verbindungen von SO_3 mit den Oxyden von Baryum, Strontium, Calcium und Magnium betrachten. In den schwefelsauren Salzen der genannten Körper haben die Elemente andere Condensationen als in den Oxyden derselben. Ganz das Gleiche gilt von den salpetersauren und kohlensauren Salzen dieser Körper. Diess Alles sind Thatsachen in Betreff der chemischen Constitution der Körper, welche zuerst durch die Volumentheorie gefunden worden sind.

§. 7.

Ich will nur noch ein Beispiel in Betreff des Kaliums und Natriums anführen. Ziehen wir von dem Atomvolumen des Kali's 33 für das Atom O ab, so bleibt 189; ziehen wir eben so von dem Atomvolumen des schwefelsauren Kali's 233, nämlich das Volumen des Sulfans, wie wir es oben gefunden, ab, so bleibt 183, also nahe derselbe Werth. Nun ist nach Gay-Lussac und Thénard das Atomvolumen des Kaliums = 566,4; der dritte Theil davon ist aber 188; ein Werth, der mit dem vorigen, nämlich 189 und 183, so gut übereinstimmt, dass man es als sehr wahrscheinliche Thatsache betrachten kann, dass das Kalium im Kali und Sulfankalium auf $\frac{1}{3}$ seines Volumens condensirt ist. Das Gleiche gilt vom Natrium. Ziehen wir vom Atomvolumen des Natrons 33 und vom Atomvolumen des Sulfannatriums 233 ab, so bleibt im ersten Falle 106, im andern eben so 106. Nach Davy ist aber das Volumen des Atoms Natrium 311. Der dritte Theil davon ist 104, also sehr genau der vorige Rest. Es ist daher wahrscheinlich, dass das Natrium im Natron und Sulfannatrium auf $\frac{1}{3}$ seines Volumens condensirt ist. Weitere Beobachtungen werden diese Ansicht bestätigen. Hiernach könnte man zwar die *schwefelsauren* Salze des Kaliums und Natriums als Verbindungen von $S_1 O^3_3$ mit den Oxyden jener Metalle betrachten; keineswegs aber ist dieselbe Betrachtung bei mehreren anderen Salzen dieser Körper statthaft.

§. 8.

Ich glaube durch diese Beispiele deutlich gemacht zu haben, dass die Volumentheorie eine grosse Reihe von Thatsachen in Betreff der chemischen Constitution der Körper wirk-

lich bereits enthält, dass solche Thatsachen sich mit der Vermehrung der Anzahl brauchbarer Beobachtungen ebenfalls vermehren werden, und dass nichts vergeblicher sein wird als der Versuch, die Entdeckung so allgemeiner Beziehungen als diejenigen, auf welche die Volumentheorie sich gründet, mit einigen kurzen Worten abfertigen zu wollen.

LVIII.

Entwickelung einer sehr einfachen Formel, besonders zum Gebrauch für Anfänger des krystallographischen Studiums geeignet, nach welcher, schon aus jeder krystallographischen Grundform, die grösstmöglichste Anzahl gleichartiger Flächen sich bestimmen lässt, die in den respectiven Systemen vorkommen können.

Von
Dr. L. Elsner.

Betrachtet man zuerst die Anzahl der Seiten der einzelnen congruenten N Ecke, welche eine einfache Form von der grösstmöglichsten Anzahl gleichartiger Flächen begrenzen sollen, so ist sogleich klar, dass diese Figuren nur solche N Ecke sein können, die sich nicht weiter in andere, von ihnen durch eine geringere Anzahl der Seiten unterschiedene verwandeln lassen. Dasjenige N Eck also, welches sich nicht mehr in ein N — 1 Eck verwandeln lässt, ist als das Grenzglied anzusehen; dasjenige N Eck aber, welches sich nicht weiter in ein N — 1 Eck zerlegen lässt, ist das *Dreieck*. Dieses Dreieck muss aber wiederum von der Beschaffenheit sein, dass an ihm eine weitere Veränderung rücksichtlich seiner Seiten nicht mehr vorgenommen werden kann; solch ein Dreieck ist aber das *ungleichseitige*. Da nun aber unter einer einfachen Form mit der grösstmöglichsten Anzahl Flächen, unter einander gleiche und ähnliche verstanden werden, so folgt hieraus, dass die Begrenzungsebenen bei solchen Körpern nur congruente ungleich-

seitige Dreiecke sein können. Da dieser Schluss aber ganz allgemein richtig ist, so gilt er auch für jedes einzelne Krystallsystem, und die einfachen Formen der einzelnen Krystallsysteme, von der grösstmöglichsten Anzahl gleichartiger Flächen umschlossen, sind von congruenten ungleichseitigen Dreiecken begrenzt.

Es ist jetzt nachzuweisen, wie aus jeder Grundform der einzelnen Krystallsysteme sich solche neue Formen, von congruenten ungleichseitigen Dreiecken begrenzt, ableiten lassen. Bevor dieses geschieht, mögen einige Worte noch hier Platz finden, über die Wahl derjenigen Körper, die als Grundformen für die einzelnen Krystallsysteme aufzustellen sind.

Man thut hier am besten, solche Körper als Grundformen zu wählen, die von Ebenen gleicher Gestalt begrenzt werden, wodurch eine Gleichförmigkeit der Auffassung für alle Krystallsysteme gewonnen wird. Da nun Dreiecke gleiche Gestalt haben und zugleich auch die einfachsten Figuren sind, so müssen zu Grundformen Körper gewählt werden, welche von Dreiecken begrenzt sind, und solche Körper sind das reguläre Octaëder, das Quadrat-Octaëder, das Rhomben-Octaëder und das Dihexaëder, daher diese Körper als Grundformen für die einzelnen Systeme zu betrachten sind. Denn wollte man die einfachsten stereometrischen Körper als Grundformen wählen, so wären die Grundkörper für das reguläre, quadratische und ein- und einaxige System die verschiedenen Tetraëder, für das dihexaëdrische System aber das Rhomboëder; demnach in den ersteren Systemen Körper als Grundformen von Dreiecken umschlossen, in dem letzteren ein Körper von Rhomben begrenzt. Daher ist es besser, die oben genannten Körper als Grundformen, und die anderen als aus den ersteren durch Hemiëdrie entstandene zu betrachten.

Es ist also jetzt zu zeigen, wie aus der Beschaffenheit der Grundkörper der einzelnen vier Haupt-Krystallsysteme sich ableiten lasse, welches die grösstmöglichste Anzahl gleichartiger Flächen sei, welche an einer einfachen Form des respectiven Systems auftreten könne.

Da es überhaupt nur ungleichseitige Dreiecke sein können, welche als Begrenzungsflächen einfacher Formen mit der grösstmöglichsten Anzahl gleichartiger Flächen auftreten können, so wird derjenige Körper, der nur von ungleichseitigen congruenten Dreiecken umschlossen wird und sich aus der Grundform

des in Rede stehenden Systems construiren lässt, zugleich derjenige Körper mit der grösstmöglichsten Anzahl gleichartiger Flächen sein, der eben in dem respectiven System vorkommen kann. Es wird demnach nur darauf ankommen, aus der Grundform neue Körper, von congruenten ungleichseitigen Dreiecken begrenzt, zu construiren.

Da nun aber

das reguläre Octaëder als Grundform des regulären Systems,
das quadratische Octaëder als Grundform des quadratischen Systems,
das Rhombenoctaëder als Grundform des ein- und einaxigen Systems
und das Dihexaëder als Grundform des drei- und einaxigen Systems

auftritt, so werden Körper, die in den genannten Systemen vorkommen und nur von congruenten ungleichseitigen Dreiecken begrenzt, demnach einfache Formen sind, zugleich die Körper mit der grösstmöglichsten Anzahl gleichartiger Flächen sein, welche in den genannten Systemen überhaupt nur vorkommen können.

Das gleichseitige Dreieck wird aber durch seine drei in einem Puncte sich schneidenden Mittellinien in sechs congruente ungleichseitige Dreiecke zerlegt; das reguläre Octaëder wird aber von acht gleichseitigen Dreiecken begrenzt, und daher wiederholt sich diese Theilung jedes einzelnen in sechs congruente ungleichseitige achtmal, und im Ganzen sind $8 \times 6 = 48$ ungleichseitige congruente Dreiecke eingezeichnet worden. Denkt man sich statt der Mittellinien körperliche Kanten, so erheben sich über jeder Octaëderfläche sechs neue Flächen mit dreierlei Kanten, und es ist der Achtundvierzigflächner aus dem Octaëder entstanden. Da nun seine Begrenzungsebenen congruente ungleichseitige Dreiecke sind und deren Auftreten die Anzeige ist, dass man einen einfachen Körper mit der grösstmöglichsten Anzahl gleichartiger Flächen vor sich habe, so ist auch die Zahl 48 diejenige, welche im regulären System an einer einfachen Form mit der grösstmöglichsten Anzahl Flächen gleicher Art nur vorkommen kann; denn wenn gleich jedes dieser ungleichseitigen Dreiecke sich wiederum durch Mittellinien theilen lässt,

sind doch die auf's Neue entstehenden Dreiecke nicht mehr ler einander congruent, was also gegen die Voraussetzung ire.

Da durch eine ähnliche einfache Theilung der gleichschenk-en Dreiecke der Grundformen im quadratischen und dihexaë-schen System nur Körper entstehen können, die, wie im adratischen System, von 16 ungleichseitigen congruenten Drei-ken und im dihexaëdrischen von 24 ungleichseitigen congruen-Dreiecken begrenzt werden, so folgt eben so wie beim regu-en System, dass die einfache Form mit der grösstmöglichsten zahl gleichartiger Flächen im quadratischen System von 16 d im dihexaëdrischen System von 24 ungleichseitigen Dreiecken schlossen wird. Es ist diese Form im zwei- und einaxigen stem aber der Vier- und Vierkantner und im dihexaëdrischen stem der Sechs- und Sechskantner.

Im ein- und einaxigen Krystallsystem ist die Grundform s Rhombenoctaëder, begrenzt von acht ungleichseitigen con-uenten Dreiecken; es ist nach obiger Voraussetzung demnach e Grundform zugleich diejenige einfache Form mit der grösst-öglichsten Anzahl Flächen gleicher Art, die in diesem System rkommen kann. Denn es lässt sich aus dem Rhombenoctaëder in neuer Körper construiren, der ebenfalls von congruenten gleichseitigen Dreiecken umschlossen wäre. Es ist folglich e Zahl *acht* diejenige, welche nur als die grösstmöglichste nzahl von Flächen auftreten kann in diesem System.

Vergleicht man die Anzahl der ungleichseitigen congruen-n Dreiecke, welche durch die oben angegebene Theilung durch ittellinien auf den Ebenen der Grundformen entstehen, so findet an, dass ihre Anzahl doppelt so gross ist als die Anzahl r Ecken, aus denen man diese Mittellinien zieht. Beim eichseitigen Dreieck ist es demnach die Zahl *sechs*, beim gleich-henkligen die Zahl *zwei*. Beim regulären Octaëder liegen aber den drei Eckpuncten der Octaëderfläche zugleich die drei Eck-incte der drei gleichartigen Ecken, diesen drei Ecken liegen aber we-n des Parallelismus der Flächen drei andere gleichartige Ecken genüber, und es ist daher die Anzahl der gleichartigen Ecken, s heisst derjenigen Ecken, welche von gleichen Kanten ge-ldet werden, gleich der Anzahl der congruenten ungleichseiti-n Dreiecke, welche durch die angegebene Theilung durch

Mittellinien entstehen können. Ganz dasselbe gilt für die von gleichen Kanten gebildeten Ecken des Quadratoctaëders und des Dihexaëders, und man kann daher statt der Anzahl der congruenten ungleichseitigen Dreiecke, die eben mittelst einer Theilung durch Mittellinien auf einer ursprünglichen gleichseitigen oder gleichschenkligen Dreiecksfläche des Grundkörpers entstehen können, die Anzahl der von gleichen Kanten gebildeten Ecken der Grundform setzen, um so durch Multiplication derselben mit der Anzahl der Begrenzungsflächen des Grundkörpers jedes respectiven Krystallsystems sogleich in dem daraus hervorgehenden Product zu finden, welches die grösstmöglichste Anzahl von Flächen gleicher Art überhaupt sei, welche in dem in Rede stehenden System an einer einfachen Form vorkommen können. Bedeutet nun ganz allgemein A die grösstmöglichste Anzahl gleichartiger Flächen, E die Anzahl der von gleichen Kanten gebildeten Ecken der Grundform, F die Anzahl der Flächen der Grundform, so ist die allgemeine Formel, welche für alle Grundformen der 4 Haupt-Krystallisationssysteme gilt, um aus ihnen sogleich abzuleiten die grösstmöglichste Anzahl von gleichartigen Flächen, welche an einer einfachen Form der respectiven Systeme auftreten könne:

$$A = EF,$$

d. h. man multiplicirt die Anzahl der von gleichen Kanten gebildeten Ecken der Grundform mit der Anzahl der Flächen derselben, um sehr leicht die Zahl A zu finden.

Wird diese Formel auf die Grundkörper der einzelnen Krystallsysteme angewandt, so ergiebt sich folgender Ueberblick:

	Anzahl d. Flächen.	Anzahl d. von gleichen Kanten gebildeten Ecken.	daher: Anzahl congruenter Flächen, die sich aus d. Grundkörp. construiren lassen u. welche eine neue einfache Form begrenzen.
Beim regulären Octaëder	8	6	$8 \times 6 = 48$.
Beim Quadratoctaëder	8	2	$8 \times 2 = 16$.
Beim Dihexaëder	12	2	$12 \times 2 = 24$.
Beim Rhombenoctaëder	8	0	$8 \times 0 = 0$.

Da nun aus der so eben gegebenen Formel, welche auf allgemein richtigen Sätzen beruht, kein neuer Körper sich weiter aus dem Rhombenoctaëder ableiten lässt, so folgt daraus, dass der Grundkörper zugleich derjenige mit der grösstmöglichsten Anzahl von Flächen gleicher Art ist, der in diesem System vorkommen kann.

LIX.

Ueber die Lichterscheinungen bei der Krystallbildung.

Von

H. ROSE.

(Aus den Ber. der Berl. Acad.)

Vor längerer Zeit fand ich, dass das Krystallisiren der glasartigen *arsenigen Säure* durch's Erkalten ihrer heissen gesättigten Auflösung in Chlorwasserstoffsäure mit einer starken Lichterscheinung begleitet sei. Ich fand, dass weder die porcellanartige Modification der arsenigen Säure, welche durch längeres Liegen sich bildet, noch die Krystalle, welche man durch's Erkalten einer gesättigten chlorwasserstoffsauren Auflösung der glasartigen oder porcellanartigen Säure in ihrer Auflösung in Chlorwasserstoffsäure erhält, unter ähnlichen Umständen eine Lichterscheinung hervorbringen können.

Ich schloss hieraus, dass das Leuchten beim Anschiessen der Krystalle der arsenigen Säure dadurch entstehe, dass aus der Auflösung der glasartigen Säure dieselbe sich beim Krystallisiren in porcellanartige verwandle. Die erhaltenen Krystalle gehören der porcellanartigen Modification an, und das Porcellanartigwerden der glasigen Säure besteht in nichts Anderem als darin, dass die Säure aus einem vollkommen unkrystallinischen in einen krystallinischen Zustand übergeht.

Man hatte schon früher beim Anschiessen von Krystallen mehrerer Salze ein Leuchten bemerkt, aber immer war diese Erscheinung nur eine zufällige gewesen, nie konnte man sie willkührlich hervorrufen. Das Leuchten beim Krystallisiren der arsenigen Säure unterschied sich daher wesentlich von dem an-

derer Substanzen, als man es willkührlich und zu jeder Zeit hervorzubringen im Stande ist.

Das Leuchten beim Krystallisiren der arsenigen Säure ist vielleicht einer der einfachsten Fälle unter den Lichterscheinungen, welche gewisse Krystalle bei ihrer Bildung zeigen. Man hat schon früher bisweilen Lichtentwickelung beim Anschiessen des *schwefelsauren Kali's* beobachtet. Ich habe meine Untersuchungen besonders mit diesem Salze angestellt; aber erst nach vielen vergeblichen Bemühungen ist es mir gelungen, die Lichterscheinung beim Krystallisiren des schwefelsauren Kali's willkührlich hervorzubringen. Die Ursache dieser Erscheinung ist verwickelter, und man hat auch mehr Vorsichtsmaassregeln zu beobachten, wenn man sie erzeugen will, als diess bei der Hervorbringung der Lichtentwickelung beim Krystallisiren der arsenigen Säure der Fall ist *).

Schwefelsaures Kali. — Weder wenn Krystalle des schwefelsauren Kali's, noch wenn geschmolzenes schwefelsaures Kali in heissem Wasser aufgelöst werden, konnten Lichterscheinungen beobachtet werden, obgleich die Versuche mannigfaltig modificirt wurden. Aber sie konnten nicht füglich erwartet werden, auch nicht beim geschmolzenen Salze, da dasselbe vollkommen krystallinisch ist und dieselben Blätterdurchgänge wie das aus wässrigen Auflösungen krystallisirte Salz zeigt.

Man erhält das schwefelsaure Kali in einem geschmolzenen amorphen glasartigen Zustande, wenn man es mit schwefelsaurem Natron mengt und das Gemenge schmilzt. Das Gemenge ist auffallend leichter schmelzbar als jedes der einzelnen Salze, aus denen es besteht.

Gleiche Atomgewichte beider Salze gaben, im Platintiegel geschmolzen, eine glasartige Masse, die aber beim Erkalten unzählige Risse bekommt, zerspringt und bröcklich wird. Man könnte sie für krystallinisch halten, aber sie ist es nicht; nur durch ungleiche Zusammenziehung beim Erkalten entsteht die

*) Werner (Journ. Bd. XIV. S. 249) bemerkte ein starkes Leuchten beim Zusammenwerfen von Krystallen von salpetersaurer Baryterde, wie diess auch bei dem sauren schwefelsauren Kali sich zeigt; es wäre wohl möglich, dass auch dieses Salz bei der Krystallisation eine ähnliche Erscheinung hervorbrächte. (D. Red.)

grosse Menge von Sprüngen, welche beim ersten Anblicke für Blätterdurchgänge gehalten werden können.

Wird das geschmolzene Salzgemenge mit Wasser gekocht, die gesättigte Auflösung möglichst heiss filtrirt, und lässt man dieselbe sehr langsam erkalten, so finden im Dunkeln bei der Krystallisation dieselben Lichterscheinungen statt wie bei der Krystallisation der glasartigen arsenigen Säure. Die Bildung von jedem Krystalle ist mit einem Lichtfunken begleitet.

Werden die erhaltenen Krystalle noch einmal aufgelöst und auf dieselbe Weise behandelt, so bemerkt man bei der Krystallbildung eine Lichterscheinung.

Die unter Lichtentwickelung ausgeschiedenen Krystalle des Salzes phosphoresciren, wenn man sie aus der Flüssigkeit nimmt und reibt oder auch nur stark berührt. Das Licht, welches durch's Reiben entsteht, ist aber bedeutend schwächer als das, welches sich bei der Krystallisation gezeigt hat. Nach einigen Stunden zeigen aber auch durch's Reiben die Krystalle kein phosphorescirendes Licht mehr. Die Krystalle der arsenigen Säure, welche sich aus der chlorwasserstoffsauren Auflösung der glasartigen Modification unter Lichterscheinung abgeschieden haben, behalten die Eigenschaft, durch's Reiben ein phosphorescirendes Licht hervorzubringen, weit länger.

Die erhaltenen Krystalle haben vollständig die Form des gewöhnlichen schwefelsauren Kali's. Die Lichterscheinung scheint hier durch dieselben Umstände bedingt zu sein wie die ist, welche bei der Krystallisation der glasartigen arsenigen Säure stattfinden. Durch das Schmelzen mit schwefelsaurem Natron ist das schwefelsaure Kali in den glasartigen Zustand versetzt worden; wird das geschmolzene Salz in Wasser aufgelöst, so scheidet es sich beim Erkalten im krystallisirten Zustande aus.

Die Lichterscheinung bei der Krystallisation des schwefelsauren Kali's kann aber in vielen Fällen nicht mit der Bestimmtheit hervorgebracht werden wie die bei der Krystallisation der arsenigen Säure. Es erforderte eine grosse Reihe von Versuchen, um die verschiedenen Ursachen des Nichtgelingens dieser Erscheinung unter scheinbar gleichen Umständen aufzufinden.

Das geschmolzene Salzgemenge muss bald, einige Stunden nach dem Erkalten, mit Wasser behandelt werden, wenn die

Lichterscheinung bei der Krystallisation stattfinden soll. Lässt man es 24 Stunden liegen, so zeigt sich bei der Krystallisation nur bei der Bildung weniger Krystalle ein Leuchten, und lässt man sie noch längere Zeit, einige Tage, liegen, so ist bei der Krystallisation gar keine Lichterscheinung zu bemerken. Durch's Liegen scheint die geschmolzene Masse aus dem glasartigen Zustande in den krystallinischen überzugehen.

Wenn die Lichterscheinung beim Krystallisiren der geschmolzenen Masse sich nicht zeigte, so konnte man deutlich sehen, dass die Krystallisation des Salzes eine andere war als die, wenn die Lichterscheinung stattgefunden hatte. Im letztern Falle war kein wasserhaltiges schwefelsaures Natron mit seiner bekannten Form herauskrystallisirt, oder nur wenig davon und diess erst spät. War aber die Lichterscheinung nicht bemerkt worden, so hatte neben den Krystallen des schwefelsauren Kali's sich eine grosse Menge von wasserhaltigem schwefelsaurem Natron durch's Erkalten abgeschieden.

Vielfältige Untersuchungen zeigten, dass die unter Lichterscheinung ausgeschiedenen Krystalle nicht aus schwefelsaurem Kali bestehen, sondern ein Doppelsalz aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Natron, letzteres im wasserfreien Zustande, sind, das nicht nur vollkommen die Krystallform des reinen schwefelsauren Kali's hat, sondern auch das äussere Ansehen und viele seiner Eigenschaften mit ihm theilt.

Bei mehreren Analysen wurde das Doppelsalz aus 3 At. schwefelsaurem Kali und 1 At. schwefelsaurem Natron bestehend gefunden. Es scheinen indessen die beiden näheren Bestandtheile sich in verschiedenen Verhältnissen zu verbinden, da nach anderen Analysen schien das Doppelsalz aus 3 At. von schwefelsaurem Kali und 2 des schwefelsauren Natrons zu bestehen. Ich lasse es unentschieden, ob das Salz, welches unter Lichterscheinung krystallisirt, nach einem bestimmten Verhältniss zusammengesetzt sei, und dass die verschiedenen Resultate der Analysen davon herrühren, dass dasselbe, mit freiem schwefelsaurem Kali gemengt, sich abgeschieden hat, oder ob in dem Doppelsalze die näheren Bestandtheile, als isomorph, sich in mannigfaltigen Verhältnissen verbinden können.

Die Lichtentwickelung bei der Krystallisation wird also in diesem Falle dadurch bedingt, dass ein Doppelsalz aus schwe-

felsaurem Kali und schwefelsaurem Natron, nicht reines schwefelsaures Kali, in einem geschmolzenen glasartigen Zustande aufgelöst wird und aus diesem Zustande in den krystallisirten übergeht. Die Lichtentwickelung findet also unter gleichen Umständen statt wie die bei der Krystallisation der arsenigen Säure.

Aber da die näheren Bestandtheile des Doppelsalzes nicht durch starke Verwandtschaft gebunden sind, so scheiden sich oft in der Auflösung dieselben von einander, und die Salze, aus denen jenes Doppelsalz besteht, krystallisiren dann einzeln, das eine als wasserfreies, das andere als wasserhaltiges Salz. Wenn diess aber der Fall ist, so findet bei der Krystallisation der einzelnen Salze keine Lichtentwickelung statt. Diess ist der Grund, weshalb diese Lichterscheinung bisweilen, wenn man sie willkührlich hervorrufen will, nicht stattfindet, was bei der, die bei der arsenigen Säure sich zeigt, nicht der Fall ist.

In früheren Zeiten wurde bei vielen technisch-chemischen Processen schwefelsaures Kali in so grossen Massen als Nebenproduct gewonnen, dass die Fabricanten wegen der zweckmässigen Anwendung dieses Salzes in Verlegenheit kamen. Nach der allgemeinen Anwendung des in Chili vorkommenden salpetersauren Natrons ist indessen das schwefelsaure Kali so bedeutend im Preise gestiegen, dass dieser Umstand, namentlich bei der Alaunfabrication, von grosser Wichtigkeit geworden ist. Nach dieser Zeit habe ich beständig das im Handel vorkommende Salz sehr natronhaltig gefunden. Das käufliche Salz hatte dann vollkommen die Form des schwefelsauren Kali's und enthielt das Natron als wasserfreies schwefelsaures Natron. Das käufliche Salz enthielt also das beschriebene Doppelsalz.

In diesem Doppelsalze ist das Kali mit dem Natron isomorph, was sonst nicht der Fall ist, denn auch das in der Natur vorkommende wasserfreie schwefelsaure Natron (Thenardit) hat nicht die Form des schwefelsauren Kali's. Es scheint, dass, wenn ein Kalisalz mit einem entsprechenden Natronsalze verbunden ist, die Verbindung in den Fällen die Form des Kalisalzes annimmt, wenn in derselben mehr Atome des Kalisalzes als Atome des Natronsalzes enthalten sind.

Durch neuere Untersuchungen wissen wir, dass in den gemeinen Feldspathen, auch selbst im Adular, Natron enthalten ist, dass also diese Feldspathe eigentlich Verbindungen von Ka-

lifeldspath und Natronfeldspath (Albit) sind. Aber da in allen mehr Atome des erstern als des letztern enthalten sind, so haben sie die Form des Kalifeldspaths und nicht die des Albits.

Das Doppelsalz aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Natron entsteht, ausser durch unmittelbares Zusammenschmelzen beider näheren Bestandtheile, noch auf mannigfaltige andere Weise, und immer wird die Krystallisation aus einer heissen Auflösung des geschmolzenen Doppelsalzes mit einer Lichterscheinung begleitet.

Es entsteht besonders, wenn schwefelsaures Kali mit Chlornatrium zusammengeschmolzen wird. Es scheint sogar, als wenn das Doppelsalz aus diesem geschmolzenen Gemenge besser entstehe als aus dem aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Natron erhaltenen. Die Lichterscheinung bei der Krystallisation erfolgt wenigstens regelmässiger und es scheiden sich nicht Krystalle von wasserhaltigem schwefelsaurem Natron ab.

Auch durch's Zusammenschmelzen von schwefelsaurem Kali mit kohlensaurem Natron, so wie von Chlorkalium mit schwefelsaurem Natron, und Auflösung der geschmolzenen Massen erhält man bei der Krystallisation das Doppelsalz unter starker Lichterscheinung.

Durch vielfältige Versuche habe ich mich überzeugt, dass das schwefelsaure Kali bei der Krystallisation nie eine Lichterscheinung giebt, wenn es mit Salzen, welche nicht Natron enthalten, zusammengeschmolzen wird.

Chromsaures Kali. — Gleiche Atomgewichte von neutralem chromsaurem Kali und wasserfreiem schwefelsaurem Natron gaben beim Zusammenschmelzen eine Masse, welche der durch Schmelzen von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Natron erhaltenen ähnlich war. Mit Wasser gekocht, erhielt ich beim Erkalten, unter starker Lichterscheinung, Krystalle von gelber Farbe und von der Form des chromsauren Kali's, welche bekanntlich der des schwefelsauren Kali's gleich ist. Bei der Analyse zeigte es sich, dass sie aus Schwefelsäure, Chromsäure, Kali und Natron bestanden. Die Basen enthielten ein Drittheil von dem Sauerstoffe der Säuren.

Indessen auch das reine Doppelsalz aus chromsaurem Kali und chromsaurem Natron zeigt, auch wenn es nichts von schwefelsauren Salzen enthält, bei der Krystallisation unter denselben Bedingungen wie das schwefelsaure Doppelsalz eine starke Licht-

erscheinung. Man erhält jenes Salz am besten durch's Zusammenschmelzen von doppelt-chromsaurem Kali mit kohlensaurem Natron. Das unter Lichtentwickelung krystallisirte Doppelsalz zeigte ganz die Form des schwefelsauren Kali's und fand sich durch eine Analyse aus 1 At. chromsaurem Natron und 3 At. chromsaurem Kali bestehend.

Selensaures Kali. — Der hohe Preis des Selens verhinderte, die Versuche mit diesem Salze auf so mannigfaltige Weise zu wiederholen, wie es bei den schwefelsauren und chromsauren Salzen geschehen ist.

Reines selensaures Kali, dessen Krystalle vollkommen die Form des schwefelsauren Kali's hatten, gab bei der Krystallisation eben so wenig eine Lichterscheinung wie reines schwefelsaures Kali.

Es wurden gleiche Atomgewichte von selensaurem Kali und schwefelsaurem Natron zusammengeschmolzen. Die geschmolzene Masse gab, mit Wasser gekocht, unter starker Lichterscheinung Krystalle von der Form des schwefelsauren Kali's. Sie bestanden aus Schwefelsäure, Selensäure, Kali und Natron.

Mangel an Selen verhinderte, selensaures Kali mit selensaurem Natron zusammenzuschmelzen, um das selensaure Doppelsalz frei von schwefelsaurem Salze zu erhalten. Unstreitig aber würde es unter denselben Bedingungen wie das schwefelsaure und chromsaure Doppelsalz bei der Krystallisation eine Lichterscheinung gezeigt haben.

Die Lichterscheinungen, welche sich beim Krystallisiren gewisser Körper zeigen, werden, wie sich aus dem Vorhergehenden ergiebt, dadurch bedingt, dass das Salz aus einem Zustande in einen andern, isomeren, übergeht. Ein solcher Uebergang ist häufig mit Erscheinungen begleitet, welche von ähnlicher Natur zu sein scheinen wie das Leuchten bei der Krystallisation einiger Salze.

Die bekannteste Erscheinung dieser Art ist das plötzliche Erglühen gewisser Oxyde, wie das des Chromoxyds, der Titansäure u. s. w., so wie auch einiger Mineralien, wie das des Gadolinits. Vor dem Erglühen sind dieselben leicht in Säuren löslich oder durch dieselben zersetzbar, nach demselben sind

sie entweder in denselben unlöslich oder doch wenigstens sehr schwer löslich und zersetzbar.

Bei den beiden isomerischen Zuständen der arsenigen Säure zeigen sich Verschiedenheiten im spec. Gewichte und in der Auflöslichkeit in Wasser. Auch bei den erwähnten Mineralien findet ein Unterschied im spec. Gewichte derselben vor und nach dem Erglühen statt. Dasselbe ist nach der Feuererscheinung aber nicht immer, wie man vermuthen sollte, grösser als vor derselben, sondern bisweilen auch leichter. Dieser Umstand gab mir Veranlassung, zu untersuchen, ob sowohl bei der Lichtentwickelung bei der Krystallisation, als auch bei der Feuererscheinung, welche gewisse Oxyde und Mineralien zeigen, Wärme frei wird *). Durch mannigfaltige Versuche konnte weder bei der Lichterscheinung beim Krystallisiren der glasartigen arsenigen Säure, noch bei der Feuererscheinung, welche das Chromoxyd beim Erhitzen zeigt, eine bemerkbare Wärmeentwickelung wahrgenommen werden. Beide Lichtentwickelungen, welche vielleicht identisch zu sein scheinen, scheinen nicht in einem Verhältnisse zu der Veränderung zu stehen, welche jene Substanzen vor und nach der Krystallisation und dem Erhitzen zeigen.

LX.

Ueber die Verdampfung ungleich flüchtiger gemischter Flüssigkeiten.

Von

R. F. MARCHAND.

Ein ausgezeichneter Physiker hat den Vorschlag gemacht, sich des Psychrometers als eines Alkoholometers zu bedienen, ohne jedoch Versuche über diesen Gegenstand angestellt zu haben. Er glaubte, was auch ganz einleuchtend und sogar nothwendig zu sein scheint, ein starker Alkohol würde schneller verdampfen als ein verdünnter und auf diese Weise eine bedeutendere Abkühlung hervorbringen; aus der Temperaturerniedrigung des einen Psychrometer-Thermometers gegen das andere, die

*) Vgl. Scheerer in dies. Journ. Bd. XXII. S. 479.

ttemperatur anzeigende, könnte man vielleicht unmittelbar die ärke des Alkohols berechnen.

Einige Versuche, welche ich hierüber ausgeführt habe, zeign mir, dass es nicht möglich sei, diess Instrument hierzu zu nutzen; indessen machte ich bei dieser Gelegenheit einige Beobachtungen, die ich hier der Aufmerksamkeit der Physiker d Chemiker übergeben will. Ich benutzte zu dieser Untersuchung ein vortrefflich gearbeitetes August'sches Psychroter, welches von Hrn. F. A. Greiner in Berlin *) mit sser Genauigkeit angefertigt worden war. Die beiden Thermometer, welche von —10° bis +45° R. reichten, stimmten llig überein und gestatteten eine Beobachtung von 1/4 eines ntheilgrades.

In den folgenden Tabellen bezeichnet t die Temperatur des mometers, t' die des Psychrometers, welches mit Wasser betzt war, und t'' die des mit dem zu untersuchenden Weinist befeuchteten. Die Stärke des Alkohols wurde mit einem nauen Alkoholometer bestimmt (nach Richter).

Erste Versuchsreihe.

1.	2.	3.	4.
Alkohol 86° R.	Alk. 85° R.	Alk. 75° R.	Alk. 69° R.
t = 13,8°	t = 13,8°	t = 13,8°	t = 13,8°
t' = 10,6°	t' = 10,6°	t' = 10,6°	t' = 10,6°
t'' = 7,4°	t'' = 7,4°	t'' = 7,5°	t'' = 7,8°
5.	**6.**	**7.**	**8.**
Alk. 60° R.	Alk. 51° R.	Alk. 46° R.	Alk. 40° R.
t = 13,8°	t = 13,78°	t = 13,8°	t = 13,8°
t' = 10,6°	t' = 10,60°	t' = 10,7°	t' = 10,7°
t'' = 7,8°	t'' = 8,00°	t'' = 8,4°	t'' = 8,5°

*) Hr. F. A. Greiner in Berlin (Leipziger Strasse No. 43) vertigt diese Instrumente und alle anderen meteorologischen und cheschen Apparate, welche von den Glasbläsern geliefert werden, mit sgezeichneter Geschicklichkeit. Da sich derselbe zu gleicher Zeit rch seine grosse Gefälligkeit, seine möglichst niedrigen Preise und Schnelligkeit auszeichnet, mit welcher er alle Bestellungen ausrt, so fühle ich mich verpflichtet, das wissenschaftliche Publicum f diesen vortrefflichen Künstler besonders aufmerksam zu machen.

R. F. Md.

Diese acht Beobachtungen zeigen, dass Alkohol, welcher $4\frac{0}{0}$ Wasser enthält, genau dieselbe Verdampfungskälte hervorbringt als der, welcher mit $15\frac{0}{0}$ Wasser, und fast dieselbe als der, welcher mit $25\frac{0}{0}$ Wasser verdünnt ist; ferner, dass nur ein unbedeutender Unterschied sich zeigt bei Alkohol von 60° R. und 51° R., dass aber bei grösserer Verdünnung eine bedeutendere Differenz eintrete. Bei 75° R. trat die erste Verschiedenheit ein; um zu sehen, ob dieselbe schon früher stattfände, wurde eine andere Versuchsreihe angestellt, welche sich diesem Puncte langsam näherte und den Uebergangsgrad genau bestimmen sollte. Ich hatte bemerkt, dass die Zeit, welche nothwendig war, um das Thermometer auf die möglichst niedrige Temperatur fallen zu sehen, eine nicht unbedeutende war. Es wurden gewöhnlich 10—12 Minuten zu jeder Bestimmung erfordert; ich fürchtete daher, es möchte namentlich die Temperatur, welche durch Verdunsten des starken Alkohols hervorgebracht worden war, nicht richtig beobachtet worden sein. Sehr leicht konnte der Alkohol Wasser aus der Luft während des Versuches angezogen haben und nun nicht so schnell verdampft sein und eine so starke Temperaturerniedrigung hervorgebracht haben, als er an und für sich im Stande sei; oder ich konnte auch die Beobachtung zu früh unterbrochen haben, ehe der niedrigste Temperaturgrad eingetreten war; es wurde daher zuerst mit dem 96° R. starken Alkohol eine neue Versuchsreihe angestellt.

Zweite Versuchsreihe.

1.	2.	3.	4.
Alk. 96° R.	Alk. 96° R.	Alk. 96° R.	Alk. 96° R.
$t = 13{,}05°$	$t = 13{,}1°$	$t = 13{,}00°$	$t = 13{,}05°$
$t' = 10{,}80°$	$t' = 10{,}15°$	$t' = 10{,}00°$	$t' = 10{,}80°$
$t'' = 7{,}4°$	$t'' = 7{,}42°$	$t'' = 7{,}35°$	$t'' = 7{,}4°$.

Diese vier Versuche sind unter den verschiedensten Umständen angestellt worden. Bei 1) ist das Gefäss, in welchem sich der Alkohol befand, gar nicht bedeckt gewesen, bei 2) wurde es sehr sorgfältig bedeckt, bei 3) wurde der Alkohol von Zeit zu Zeit aus einer Flasche auf die Thermometerkugel (welche mit doppelten Mousselin umgeben und mit einem wollenen Docht umschlungen war, der in ein unterstehendes Gefäss reichte)

fgetröpfelt, und 4) war endlich die Wiederholung vom zwei-r Versuche. Jede einzelne Beobachtung währte 20 Minuten, hon nach 10 Minuten war der tiefste Punct erreicht; nur bei , wo der Alkohol nach 15—16 Minuten grossentheils ver-mpft war, fand ungefähr nach 18 Minuten ein Steigen des ermometers statt; sonst war die angegebene Temperatur constant.

Dritte Versuchsreihe.

	1.	2.	3.	4.
Alk.	96° R.	84° R.	77° R.	76° R.
t =	13,05°	13,05°	13,00°	13,05°
t' =	10,8°	10,80°	10,85°	10,80°
t'' =	7,41°	7,40°	7,40°	7,40°

	5.	6.	7.	8.
Alk.	74° R.	71° R.	69° R.	65° R.
t =	13,05°	13,05°	13,05°	13,05°
t' =	10,80°	10,80°	10,80°	10,80°
t'' =	7,60°	7,80°	7,80°	7,85°

	9.	10.	11.	12.
Alk.	63° R.	60° R.	58° R.	56° R.
t =	13,05°	13,05°	13,05°	13,05°
t' =	10,80°	10,80°	10,80°	10,80°
t'' =	7,80°	7,80°	7,80°	7,825°.

Diese dritte Reihe zeigt sogleich, dass die erste Differenz i Alkohol von 75°R. eintreten muss, die zweite schon zwi-hen 74 und 71°. Hierbei hält sich die Zahl fest bis auf °R. Man wird finden, dass stärkere Verdünnungen jetzt irkere Unterschiede hervorbringen. Es ist zu bemerken, dass vierte Reihe, welche sich auf schwächern Alkohol bezieht, i einer niedrigern Lufttemperatur angestellt worden ist.

Vierte Versuchsreihe.

	1.	2.	3.	4.
Alk.	96° R.	44° R.	38° R.	34° R.
t =	12,6°	12,6°	12,6°	12,6°
t' =	10,3°	10,3°	10,3°	10,3°
t'' =	6,6°	7,2°	7,7°	8,2°

5.	6.	7.	8.
Alk. 27° R.	Alk. 24° R.	Alk. 18° R.	Alk. 17° R.
$t = 12{,}6°$	$t = 12{,}6°$	$t = 12{,}9°$	$t = 12{,}6°$
$t' = 10{,}3°$	$t' = 10{,}3°$	$t' = 10{,}4°$	$t' = 10{,}4°$
$t'' = 8{,}5°$	$t'' = 8{,}9°$	$t'' = 9{,}9°$	$t'' = 9{,}05°$

Man sieht hier eine sehr bedeutende Differenz zwischen dem Alkohol von 44° und 17° R.; sie beträgt fast 2° Réaum., während die zwischen dem Alkohol von 96° und 44° R. nur 0,6° Réaum. ausmachte. Die letzte Versuchsreihe bezieht sich endlich auf den sehr verdünnten Alkohol.

Fünfte Versuchsreihe.

1.	2.	3.	4.
Alk. 96° R.	Alk. 17° R.	Alk. 15° R.	Alk. 13° R.
$t = 13{,}1°$	$t = 13{,}1°$	$t = 13{,}1°$	$t = 13{,}1°$
$t' = 10{,}5°$	$t' = 10{,}5°$	$t' = 10{,}5°$	$t' = 10{,}5°$
$t'' = 7{,}38°$	$t'' = 9{,}8°$	$t'' = 9{,}8°$	$t'' = 9{,}8°$
5.	6.	7.	8.
Alk. 11° R.	Alk. 7° R.	Alk. 5° R.	Alk. 4° R.
$t = 13{,}1°$	$t = 13{,}2°$	$t = 13{,}2°$	$t = 13{,}2$
$t' = 10{,}5°$	$t' = 10{,}6°$	$t' = 10{,}6°$	$t' = 10{,}6$
$t'' = 10{,}0°$	$t'' = 10{,}2°$	$t'' = 10{,}4°$	$t'' = 10{,}4°$.

9.
Alk. 2° R.
$t = 13{,}2°$
$t' = 10{,}6°$
$t'' = 10{,}5°$

Ich habe noch gegen 60 Beobachtungen angestellt, welche jene Thatsachen nur beweisen, so dass ich sie füglich übergehen kann. Es geht hieraus deutlich hervor, dass 1) das Psychrometer durchaus nicht als Alkoholometer angewandt werden kann, da es bei sehr verschiedenen Alkoholgehalten der Flüssigkeit durchaus gleiche Temperaturen zeigt; 2) dass die Verschiedenheiten in den Abkühlungen sich bei geringeren Alkoholgehalts-Differenzen stärker zeigen, wenn die Verdünnung sehr stark ist; 3) dass sich hier Erscheinungen zeigen, welche einige Analogie mit denen bei der Destillation des verdünnten Alkohols haben.

Da der Aether eine so sehr viel grössere Flüchtigkeit be-
st wie der Alkohol, so hoffte ich hier eine andere Art von
scheinungen anzutreffen und ward in der That von dem Er-
ge des Versuches überrascht. Gewöhnlicher käuflicher Ae-
r, welcher wasserhaltig und alkoholhaltig war, wurde auf
Psychrometerkugel getropft.

$$t = 13,5^{\circ}$$
$$t'' = 4,8^{\circ}.$$

Die Temperaturerniedrigung war sehr bedeutend, und ich
fte eine ähnliche zu finden, wenn ich Alkohol, mit Aether
mischt anwendete. Ich glaubte, namentlich dieses Mittel be-
zen zu können, um den Alkohol auf Aethergehalt zu unter-
chen.

Vor einiger Zeit habe ich aus einer Handlung sogenannten
soluten Alkohol bezogen, welcher wirklich das spec. Gew.
s Alkohols im wasserfreien Zustande besass. Der etwas ätheri-
he Geruch machte mir das Fabricat verdächtig und ich fand
i genauer Untersuchung in der That ungefähr $^1/_{30}$ Aether in
mselben. Ich glaubte, künftig solche Prüfungen augenblick-
h mit dem Psychrometer ausführen zu können. Ich mischte
shalb den 96° starken Alkohol mit $^1/_{30}$ käuflichem Aether
d stellte mit beiden Flüssigkeiten den Versuch an.

Alkohol von 96°R.	Aetherhaltiger Alkohol.
$t = 13,5^{\circ}$	$t = 13,5^{\circ}$
$t'' = 7,45^{\circ}$	$t'' = 7,6^{\circ}.$

Dieses überraschende Resultat wurde noch einige Male er-
lten. Ich bereitete jetzt eine Mischung von 40 Th. Alkohol
d 1 Th. Aether:

Alkohol von 96°R.	Aetherhaltiger Alkohol.
$t = 13,55^{\circ}$	$t = 13,55^{\circ}$
$t'' = 7,50^{\circ}$	$t'' = 7,82^{\circ}.$

Endlich wurde eine Mischung von 8 Th. Alkohol und 1
. Aether genommen; diese gab:

Alkohol von 96°R.	Aetherhaltiger Alkohol.
$t = 13,5^{\circ}$	$t = 13,5^{\circ}$
$t'' = 7,44^{\circ}$	$t'' = 6,0^{\circ}.$

Der Aether hat hier die Temperatur erniedrigt, während
sie früher erhöhte. Da der Aether selbst eine starke Kälte

beim Verdampfen erzeugt, so muss er auch nothwendig, in grösserer Menge dem Alkohol beigemischt, dieser Mischung eine grössere Verdampfungskälte ertheilen, als der Alkohol für sich allein besitzt. Ich habe aber oben angegeben, dass die Zeit, welche erfordert wird, dass das Thermometer auf den möglichst niedrigen Punct falle, nicht unbedeutend sei. Ist nun der Aethergehalt der Flüssigkeit nur gering, so verdampft aller Aether, ehe er noch hinreichend auf das Thermometer einwirken kann. Mit dem Aetherdampfe wird noch Alkoholdampf fortgerissen, so dass ein Alkohol zurückbleibt, welcher mehr wasserhaltig ist als der ursprünglich angewandte; dazu kommt nun noch das Wasser, welches der Aether selbst enthalten hat und das er zurückgelassen, so dass ein sehr wasserhaltiger Alkohol auf diese Weise entsteht. Es wäre also wohl möglich, gerade durch diese *Temperaturerhöhung* den Aethergehalt des Alkohols zu entdecken und nicht durch eine Temperaturerniedrigung. Soll diese eintreten, so muss eine so grosse Menge Aether im Alkohol enthalten sein, dass man über seine Anwesenheit keinen Augenblick in Zweifel sein kann.

LXI.

Ueber die Entstehung der Abstumpfungsflächen bei den Krystallen.

Von

R. F. MARCHAND.

(Nebst einer Kupfertafel.)

Durch Ehrenberg's mikroskopische Untersuchungen über die Entstehung der Krystalle *) wurde ich veranlasst, eine Anzahl von Beobachtungen anzustellen, welche ich nach der Entdeckung der prachtvollen Erscheinung bei dem chlorisatinsauren Bleioxyd und Kupferoxyd durch Erdmann, weiter ausdehnte, als ich anfangs beabsichtigen konnte.

Meine Aufmerksamkeit wurde jedoch bald durch eine Erscheinung gefesselt, welche ich hier kurz beschreiben will, da

---

*) Poggend. Ann. Bd. XXXVI. S. 237.

sie, so viel mir bekannt, noch nicht beobachtet oder wenigstens noch nicht beachtet worden ist. Ich meine die Entstehung der Abstumpfungsflächen an den Krystallen.

Unter der grossen Anzahl von Salzen, welche ich mikroskopisch untersucht habe, fand ich das saure chromsaure Kali am geeignetsten zu den Beobachtungen über die Entstehung der Krystalle, sowohl wegen der Schwerlöslichkeit dieses Salzes, also auch seiner leichten Krystallisirbarkeit, wie auch seiner intensiven Farbe und endlich der einfachen Form wegen, welche die eine seiner Projectionen zeigt. Kochsalz und schwefelsaures Kupferoxyd eignen sich gleichfalls dazu, indessen verbindet keines dieser Salze alle die Vorzüge, welche dem sauren chromsauren Kali eigen sind.

Das saure chromsaure Kali erscheint, wenn die Krystalle vollständig ausgebildet sind, als rechtwinklige vierseitige Tafeln, welche sehr unregelmässig nach den beiden Dimensionen ausgedehnt sind. Bald sind sie völlig quadratisch, bald ausserordentlich in die Länge gezogen, so dass sie selbst nadelförmig auftreten können. Diess geschieht besonders, wenn die Krystallisation sehr schnell vor sich geht; und man beobachtet häufig, dass die Nadeln in eine starke Bewegung gerathen und sich heftig einander anziehen, sich aber ohne eine scheinbare Gesetzmässigkeit neben einander gruppiren. Geht die Krystallisation langsamer von Statten, so sieht man das Salz in breiten oder schmalen langen Krystallen anschiessen, deren Form ein Quadrat oder ein rechtwinkliges langes schmales Viereck darstellt (Fig. 1. 2). Neben diesen regelmässigen einfachen Figuren erscheinen complicirtere, gebildet durch Abstumpfungen, welche auf die Ecken unter Winkeln von 135° oder selten von 45° aufgesetzt sind (Fig. 3. 4). Anfangs vermuthete ich, wie auch andere Personen dieser Meinung sind, diese Abstumpfungen entständen aus der ursprünglichen Grundform in Folge einer ungleichmässigen Ausdehnung der einzelnen Seiten, so etwa, als ob in Fig. 5 die Seite *a* sich ausdehnte, die Seite *b* gleichfalls, *c* und *d* indessen ihre Dimensionen beibehielten und dadurch der Seite *e* die Entstehung geben müssten, welche sich natürlich immer unter einem constanten Winkel gegen *d* und *c* entwickeln müsste.

Diese Vorstellung war mir selbst so geläufig, dass ich der

Beobachtung, welche mich vom Gegentheile überzeugte, anfangs kein Zutrauen zu schenken geneigt war. Es können in der That auf diese Weise fast alle Abstumpfungen entstehen, nur würde die, welche in Fig. 4 dargestellt ist, niemals zu Stande kommen können, und dennoch kann sie sehr leicht beobachtet werden. Man könnte sie indessen ähnlich, wie Fig. 5 deuten, nur müsste die Ausdehnung von *a* gegen *c* so ausserordentlich gross gewesen sein, dass der Krystall haarförmig lang erschiene, und dadurch *c* gewissermaassen so verkümmert sein, dass es sich der Beobachtung gänzlich entzöge.

Betrachtet man jedoch aufmerksam die Bildung der Krystalle, so findet man sehr bald, dass, wo man an dem nicht mehr wachsenden Krystall eine Abstumpfung bemerkt, diese auch vom Anfange an da gewesen ist, dass sich sogar die Krystalle gewöhnlich mit Abstumpfungen bilden, welche nach und nach verschwinden. So entsteht Fig. 2 ganz gewöhnlich aus Fig. 6. Die Seite *a* ist hier, wie es nicht selten sich zeigt, nicht als eine gerade Linie entwickelt, sondern entweder durch irgend eine mechanische Ursache darin gestört worden, oder ähnlich wie in Fig. 7 ausgebildet, nur mit kleineren und öfteren Wiederholungen, welche daher das Ansehen einer krummen Linie hervorrufen.

Ich glaube nicht, dass diese zusammengesetzten Formen einem einzigen Krystalle ursprünglich angehören, vielmehr habe ich oft beobachtet, wie zwei oder auch drei Krystalle sich vereinigten, und auf diese Weise solche Formen darstellen, wie sie Fig. 7 zeigt. Fig. 8 wird davon ein deutliches Beispiel geben.

Als Beispiele von häufig auftretenden Veränderungen habe ich noch Fig. 9, 10 und 11 gezeichnet. Man kann sie um das Hundertfache vermehren, jedoch bieten die ferneren Modificationen nur wenig Eigenthümliches dar, und bei der Leichtigkeit der Beobachtung, welche schon ein mittelmässiges Mikroskop gestattet, halte ich es für genügend, auf die Erscheinung aufmerksam gemacht zu haben. Ich füge noch hinzu, dass eine Vergrösserung von ungefähr 300 — 400mal (linear) eine sehr gute Beobachtung gestattet.

Die Erscheinungen, welche ich so eben beschrieben habe, sind wahrscheinlich schon früher von Ehrenberg beobachtet worden (a. a. O.), und zwar bei der Krystallisation des Koch-

salzes. Auch dieses sah Ehrenberg in den Abstumpfungen des quadratischen Tafeln zuerst anschiessen, welche sich sodann in die gewöhnliche Form des Kochsalzes umwandelten. Ehrenberg neigt sich der Meinung zu, als seien die sechsseitigen Tafeln die von Mitscherlich beobachteten und beschriebenen Kochsalzhydratkrystalle, welche sich bei niedriger Temperatur bilden. Ich glaube, keine andere als die oben ausgeführte Erklärung dafür annehmen zu dürfen.

Uebereinstimmend mit diesen Beobachtungen sind einige Erfahrungen, welche mir Hr. Prof. Gustav Rose mitzutheilen die Güte hatte und welche ich hier gleich anführen will.

Dampft man eine Salzlösung, am besten von Kupfervitriol, bis zur Erzeugung der Krystalle ein, nimmt die besten zur Bildung grosser ausgezeichneter Exemplare heraus und legt sie in die jetzt ganz concentrirte abgegossene Salzlösung, so kann man den ursprünglichen Krystall ungemein vergrössern. Wenn der Krystall anfänglich eine Anzahl von Abstumpfungen zeigte, so sieht man diese nach und nach verschwinden und der Krystall erscheint endlich in der ganz einfachen Form. Nimmt man hingegen gleich anfangs einen einfachen Krystall, so kann man ihn um das Zehn- und Mehrfache vergrössern, ohne dass er jemals jetzt abgestumpfte Flächen zeigen wird. Wenn die Abstumpfung sich aus der regelmässigen Form entwickelte, so würde sie in diesem Falle nothwendig zu Stande kommen müssen. Feilt man indessen jetzt den Krystall selbst auf eine ganz rohe Weise, nur ungefähr in der Richtung an, in welcher sich die Abstumpfungsfläche ansetzen kann, so findet man, wenn man den Krystall weiter wachsen lässt, diese mehr und mehr ausgebildet, bis sie vernichtet wird und der regelmässigen Fläche Platz macht.

Ich knüpfe hieran noch einige Bemerkungen über die Entstehung der Krystalle aus den amorphen Niederschlägen. Es ist bekannt, dass die amorphen Niederschläge unter dem Mikroskope in der Form von kleinen Kügelchen erscheinen, welche man bei der Thonerde unter andern recht deutlich wahrnehmen kann. Sehr häufig sieht man diese Kügelchen sich perlschnurförmig aufreihen, so dass ein Beobachter der organischen Natur, wenn er nicht wüsste, was er sieht, ohne Zweifel irgend eine organisirte Substanz, ein Thier oder eine Pflanze,

zu sehen glauben würde. Fig. 12 stellt einen solchen Niederschlag dar, wie man ihn mit der grössten Leichtigkeit beobachten kann. Wir können uns hier die Frage aufwerfen, sind diese Kügelchen in der That amorph? Sind es wirklich Kügelchen oder erscheinen sie uns nur als solche? Ich habe mich überzeugt, dass die stärkste Vergrösserung, welche man im Stande ist anzuwenden, uns nicht irgend eine krystallinische Form zeigt. Eine Linearvergrösserung von 2400mal (also eine Flächenvergrösserung von 5,760,000), bei der man freilich, selbst bei den vorzüglichsten Schiek'schen Mikroskopen, kaum noch zu beobachten im Stande ist, zeigte den Niederschlag immer noch als Kügelchen. Es ist kaum zu entscheiden, ob in der That die Kugelform hier existirt, oder ob vielleicht der kleine Krystall durch eine Unzahl von Abstumpfungen abgerundet erscheint. Das Letztere möchte an Wahrscheinlichkeit gewinnen, wenn man bei der Betrachtung irgend eines pulverförmigen Niederschlages augenblicklich die deutliche Krystallform entdeckt. Wenn wir uns einer jeden Vermuthung enthalten, so müssen wir den Niederschlag als kuglig betrachten, wofür wir auch in der That einige Analogien auffinden *). Wir haben bei Körpern, welche leicht krystallisiren können und die sich langsam bilden oder ausscheiden, z. B. bei der Harnsäure, die man unter gewissen Umständen in schönen mikroskopischen Krystallen erhalten kann, in ihren concentrisch gebildeten Kügelchen, wie sie in den Schnecken vorkommen, keine Spur von Krystallisation **).

Zuweilen geschieht es nun, dass diese amorphen Niederschläge sich nach und nach krystallinisch gruppiren; die Kügelchen verschwinden und vereinigen sich zu Krystallen. Die Beobachtung dieser Erscheinung bietet viele Schwierigkeiten dar, sie wird aber sehr erleichtert bei dem chlorisatinsauren Bleioxyd ***). Am besten bereitet man dieses Salz unter dem Mikroskope selbst, indem man eine *verdünnte* Auflösung von chlorisatinsaurem Kali durch eine gleichfalls recht verdünnte Auflösung von essigsaurem Bleioxyd zersetzt. Augenblicklich

---

*) Vgl. Ehrenberg in dies. Journ. XXI. 95.

**) Mylius in dies. Journ. XX. 500.

***) Vgl. Ehrenberg a. a. O. 104.

erscheint der gelbe Niederschlag, welcher aus kleinen Kügelchen (Fig. 12) besteht. Nach einiger Zeit tritt die von Erdmann beschriebene Reaction ein *), die gelben Körperchen verschwinden und gruppiren sich zu hochrothen prachtvollen, meist dendritischen Krystallen, welche sich nun nicht weiter verändern. Fig. 13. 14. Das Kupfersalz erleidet ähnliche Veränderungen, welche jedoch schwieriger zu untersuchen sind. Mit der grössten Aufmerksamkeit ist man nicht im Stande, während dieser krystallinischen Bildung eine Bewegung in den Körnchen wahrzunehmen, wie auch Ehrenberg diese nie sehen konnte. An irgend einer Stelle bildet sich ein rother Punct und alsbald sieht man ihn umgeben von einer Zone eines scheinbar leeren Raumes. Diese Zone erweitert sich gleichmässig mit dem Wachsen des Krystalls; ausserhalb derselben verschwinden Körnchen, doch so plötzlich, dass man sie kaum verschwinden sieht, und gleichzeitig vergrössert sich der Krystall mit grosser Schnelligkeit. Fig. 15.

Diese räthselhafte Erscheinung würde eine Art von Erklärung finden, wollte man annehmen, dass die amorphen Körnchen (Ehrenberg's Morpholithen oder Krystalloïde) sich in der Flüssigkeit erst wieder auflösten und sodann sich in der neuen Form ansetzten. Diesem widerspricht jedoch durchaus die Thatsache, dass diese Verbindung in der That ganz unlöslich ist und dass unmöglich die Form, ein rein mechanischer Zustand, die chemischen Eigenschaften eines Körpers verändern und aufheben kann. Auf eine gleiche Weise hat man die Umwandlung des Arragonit in Kalkspath, welche von G. Rose zuerst richtig aufgefasst worden ist **), zu erklären gesucht, jedoch gewiss nicht mit Recht. Es ist ohne Zweifel hier wie bei dem Quecksilberjodid, welches, fertig gebildet, durch mechanische Einflüsse plötzlich seine Form und damit seine Farbe ändert ***). Eine ganz ähnliche Erscheinung bietet auch der Schwefel dar, wie ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. R. Scheerer gefunden habe, Verhältnisse, welche wir sehr bald ausführlich beschreiben werden.

*) Dies. Journ. XIX. 344.
**) Dies. Journ. XIII. 8.
***) Vgl. Mitscherlich in Poggend. Ann. XXVIII. 116.

LXII.

Beitrag zur Galvanoplastik.

Von

R. F. MARCHAND.

Um Stahlstiche zu vervielfältigen, kann man mit sehr gutem Erfolge von der Originalplatte einen erhabenen Abdruck im Rose'schen Metall nehmen und auf diesen sodann die Kupferplatte niederschlagen. Ist die Platte sehr gross, so hat das Abklatschen einige Schwierigkeiten; man umgeht sie, wenn man das eben erstarrende Metall mit der Stahlplatte unter eine starke Presse bringt und es unter dieser erkalten lässt. Auch von Kupferplatten, welche man durch die Behandlung im Apparat zu verderben fürchtet, kann man auf diese Weise sich einen Abklatsch verschaffen. Den Stich in Blei abzupressen, ist nicht so zu empfehlen. Der Abdruck wird nicht eben so scharf. Zum Pressen selbst wendet man am vortheilhaftesten einen verticalen Druck und keine Walze an.

Das Anhaften des Kupferniederschlages auf der Originalplatte ist bei Rose'schem Metall nicht zu fürchten, wohl aber bei Kupferplatten, namentlich wenn mit ihnen noch nicht gedruckt ist. Es ist nicht etwa ein Anhaften in den eingegrabenen Zügen, sondern namentlich auf der ganz glatten Kupferplatte, welche gar nicht gravirt ist. Ich habe es auch bei geätzten Platten gefunden. Ein *sehr feiner* Ueberzug mit Oel, der sorgfältig wieder abgerieben wird, und eine mehrmalige solche Behandlung schützt gegen diesen Uebelstand *).

---

*) Vgl. Max. Herzog v. Leuchtenberg in dies. Bde. 149.

LXIII.

Auszug aus der „Oversigt over det Kongelige danske Videnskabernes Selskab's Forhandlinger og dets Medlemmers Arbeider i Aaret 1840."

I. Jacobson, *über die Chromsäure.*

Als Fortsetzung der Untersuchungen über die chemischen und therapeutischen Eigenschaften des Chroms, womit sich Prof. Jacobson seit mehreren Jahren beschäftigt hat, theilte er der Gesellschaft einige Beobachtungen über die *Chromsäure* mit.

Die *Chromsäure* verliert mit grosser Leichtigkeit ihren Sauerstoff, so dass *Quecksilber*, welches mit der concentrirten oder verdünnten Säure geschüttelt wird, schnell sich in Oxyd verwandelt. Dasselbe geschieht, wenn man statt der Chromsäure eine concentrirte Auflösung von saurem chromsaurem Kali nimmt; auch mit dem neutralen Salze zeigt sich diese Reaction, aber langsamer.

Eine gleiche Einwirkung zeigt die Chromsäure auf *Phosphor*, wobei sich ein schön smaragdgrünes phosphorsaures Chromsalz bildet, welches an der Luft zerfliesst. — Der Phosphor decomponirt die Säure auch in dem sauren und neutralen chromsauren Kali und scheidet verschiedene Oxydationsstufen des Chroms ab.

Wegen dieser Eigenschaft, Sauerstoff leicht abzugeben, zerstört die Chromsäure auch die blauen und rothen Pflanzenfarben beinahe in gleichem Grade wie das Chlor.

Die Säure kann deshalb auch die Hydrojodinsäure decomponiren, und Prof. Jacobson hat sie benutzt bei Untersuchungen des Urins von Patienten, die Jodsalze brauchten, und hat sie hierzu bequemer gefunden als Chlor.

In vegetabilischen Substanzen, die durchdrungen sind von concentrirter oder verdünnter Chromsäure, entsteht, wenn sie angezündet werden, ein starkes und anhaltendes Glühen, welches jedoch nicht so stark und gleichmässig ist wie das, welches das neutrale chromsaure Kali hervorbringt.

Die Chromsäure zeigt eine bedeutende Einwirkung auf *Alkohol*, die jedoch noch nicht hinlänglich untersucht worden ist.

Wird die concentrirte Säure zu Alkohol gesetzt, so ent-

steht ein starke Wärmeentwickelung und es bildet sich ein voluminöses Magma.

Wenn die Säure durch vorsichtiges Abdampfen, damit sie dadurch nicht zersetzt werde, in Pulverform gebracht wird, so bringt sie, wenn sie in Alkohol geworfen wird, eine so starke Wärme hervor, dass sich Alkoholdämpfe entwickeln. Diese Beobachtung ist von Hrn. Apotheker Wolf gemacht, der sich zugleich davon überzeugt hat, dass kein Aether bei diesem Processe gebildet werde *).

Die Chromsäure hat mit dem chromsauren Kali die Eigenschaft gemein, die Verwesung von animalischen Substanzen zu verhüten, und kann daher in sehr verdünntem Zustande mit Vortheil bei anatomischen Untersuchungen angewandt werden und um längere Zeit anatomische Gegenstände darin aufzubewahren. Aber da die Säure eine Verbindung eingeht mit den fibrösen und albuminösen Bestandtheilen der thierischen Organe, so macht sie dieselben etwas härter. Diese Eigenschaft hat Prof. Jacobson benutzt bei anatomischen Untersuchungen weicher Organe und besonders der Augen. Diese Organe erhalten dadurch, dass man sie eine Zeit lang in der verdünnten Säure liegen lässt, eine solche Consistenz, dass man das ganze Auge durchschneiden und deswegen besser als bis jetzt die Lage und Verbindungen der verschiedenen Theile untersuchen kann **). — Bei längerer Aufbewahrung thierischer Substanzen in Chromsäure oder Auflösungen von Chromsalzen hat Prof. Jacobson gefunden, dass die Knochensubstanz sich bläulich färbt, welches von einer Decomposition der Chromsäure herrührt. Da die Farbe derjenigen des Türkis gleicht oder vielmehr des Fossils, welchem man auch diesen Namen giebt (*Turquoise odontolithe*), und da sich diess besonders in einigen Gegenden findet, wo Chrom vorkommt, so leitet Prof. Jacobson die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diesen Gegenstand.

---

*) Ueber die Einwirkung der Chromsäure auf den Alkohol habe ich eine ausführliche Untersuchung angestellt, welche ich in einem der nächsten Hefte dieses Journals mittheilen werde. R. F. Md.

**) Um die Theile zu präpariren, die unter dem Mikroskope untersucht werden sollten, ist diess Verfahren mit Nutzen von Dr. Hannover angewandt worden. *J. Müller, Archiv f. Anat. u. Physiol. 1840. S. 549.*

Was die *therapeutischen* Eigenschaften der Chromsäure betrifft, so hat Prof. Jacobson gefunden, dass dieselbe, äusserlich angewandt, theils ein vertheilendes, theils ein corrodirendes Mittel ist, welches er mit Glück bei mehreren Arten von nflammationen, Geschwüren und schlimmen Wunden anwendet.

Innerlich kann sie in grösserer Dosis gegeben werden als as neutrale chromsaure Kali; sie verursacht Uebelkeit, zuweien Erbrechen, aber greift nicht den Magen an und zeigt sich ls ein stärkendes Mittel, welches bei Schwäche des Verdaungsorgane, bei Nervenschwäche und bei einem hektischen Zustande angewandt werden kann.

II. *Jerichau, über eine besondere Art von Schwingungen.*

Der polytechnische Candidat Jerichau hat der Gesellschaft verschiedene Untersuchungen mitgetheilt, welche *der Belohnung mit der goldenen Medaille für würdig befunden wurden.*

Die eine von diesen Untersuchungen betrifft eine eigene Classe von Schwingungen. Der Grundversuch besteht darin, lass eine Taschenuhr, auf die gehörige Weise aufgehängt, durch lie Bewegungen seiner eigenen Unruhe in Schwingungen gesetzt werden kann. Er hängte z. B. eine Uhr an 2 Fäden auf, so dass dieselbe in einer Ebene schwingen konnte, die parallel war mit dem Schwingrad der Unruhe. Die Fäden waren an einem dicken Stahldraht befestigt, so dass er durch Umdrehen sie leicht verkürzen und wieder verlängern konnte. Wenn nun lie Fäden eine solche Länge hatten, dass die Uhr allein durch hre Masse mit einer Geschwindigkeit schwingen würde, die nicht sehr verschieden wäre von derjenigen der Unruhe, so kam lie Uhr in regelmässige Schwingungen, er mochte nun die Uhr zuerst in Ruhe gebracht oder sie zuerst in eine mehr oder weniger starke Schwingung versetzt haben. Da die Pendelschwingungen der Uhr und die Schwingungen der Unruhe gegenseitig auf einander wirken, so werden in diesem Falle die Schwingungen gleichzeitig. Eine Veränderung von einigen Procenten n den Aufhängefäden stört dieses Verhalten nicht; wird aber lie Veränderung über gewisse Grenzen hinausgeführt, so hört ie anhaltende Gleichmässigkeit der Schwingungen auf.

Durch fortwährend wachsende Veränderungen wurden periodische Schwingungen hervorgebracht, welche von Null bis

zu einem gewissen Maximum wuchsen, darauf bis zu Null abnahmen und so wiederholt wuchsen und abnahmen. Wenn die Veränderung der Länge über eine gewisse Grenze hinausging, so hörten diese bestimmten Perioden auf und eine merkliche Unregelmässigkeit entstand, worin man jedoch mehr verwickelte Gesetze entdeckt.

Aehnliche Gesetze hat er gefunden, indem er die Uhr Drehungsschwingungen aussetzte. Er hängte vermittelst eines Metalldrahtes eine Art von Steigbügel auf, wo er eine Uhr hineinlegte, so dass die Schwingungsebene der Unruhe parallel war mit der der Drehungsschwingungen. Man kann noch hiermit die Pendelschwingungen vereinigen, so dass alle 3 Arten von Schwingungen zu gleicher Zeit zugegen sind. Wenn sie alle gleichzeitig sind, unterstützen sie einander so, dass die Schwingungen der Uhr nicht durch äussere Einwirkungen, ausser durch sehr gewaltsame, verändert werden können.

III. *Jerichau, über einen neuen Wärmemesser.*

Die andere von Jerichau's Mittheilungen betrifft einen *Wärmemesser* von ganz neuer Einrichtung. Diese beruht auf Newton's berühmten Entdeckungen über die farbigen Ringe. Wie bekannt, führte er den grössten Theil seiner Versuche aus mit einem Convexglase, welches auf eine andere Linse oder auf eine ebene Glasscheibe gelegt wurde, wodurch man eine Menge farbiger Ringe entstehen sieht. Indem er die Durchmesser dieser farbigen Ringe mass und darnach die Dicke der Luftschicht, worin jede Farbe sich zeigte, berechnete, war er im Stande, die Hauptgesetze für diese Erscheinung anzugeben. Die Untersuchungen der neuern Zeit haben Newton's Messungen bestätigt, so dass wir jetzt mit Sicherheit von einem Verhältnisse der Farben auf eine gewisse Dicke der Luftlamelle, also auf den Abstand der beiden Flächen, zwischen welchen diese liegt, schliessen können. Man hat deshalb auch schon lange Tafeln gehabt über die Dicke der Luftschicht, welche zu jeder Farbe gehört.

Es war noch Niemandem eingefallen, diese Thatsachen zu Längenmessungen zu benutzen, bis Hr. Jerichau diesen Plan fasste. Diess musste schon, sobald es ausgesprochen war, für einen glücklichen Gedanken erkannt werden, denn man musste

auf diese Art sehr feine Messungen ausführen können, da die Verschiedenheit zwischen der Dicke zweier Luftschichten, die doch ganz merklich verschiedene Farben zeigen, selten bis zu einem Zweimillionentheil einer Linie steigt. Um nun diese Erscheinungen zur Wärmemessung zu benutzen, stellte Jerichau einen dünnen, ungefähr 1½ Zoll langen Zinkstreifen aufrecht, über welchem sich eine kleine Glaslinse befindet und über dieser in grosser Nähe eine kleine Glasplatte. Wird nun der Zinkstreifen erwärmt, wenn auch noch so wenig, so dehnt sich derselbe doch hinlänglich aus, so dass die Annäherung der Linse an die Glasscheibe durch Farbenveränderungen sehr merklich wird.

Eine kurze Beschreibung des Instrumentes möchte nicht überflüssig sein. Das Instrument ist verfertigt aus Messing. Auf einem Fusse von ungefähr 4 Zoll Höhe steht der Zinkstreifen in einem Rahmen von Messing; dieser Zinkstreifen trägt die Glaslinse, welche durch eine Feder heruntergedrückt wird, und darüber befindet sich die Glasplatte, mit welcher die Linse nicht in Berührung kommt, wenn nicht die Zinkstange dieselbe so hoch emporhebt. Die Ringe werden durch ein kleines bewegliches Sehrohr betrachtet, welches mit einem Gradbogen verbunden ist. Auf die Glasplatte fällt kein anderes Licht als das, welches durch eine kleine Oeffnung in einer Metallplatte fällt, welche mit dem Sehrohre und dem Gradbogen sich bewegt. Wenn die Entfernung der Linse von der Glasplatte dieselbe bleibt, so sieht man andere Farbenverhältnisse, je nachdem man die Stellung des Sehrohres verändert; und umgekehrt, wenn die Dicke der Luftlamelle sich verändert, muss auch die Stellung des Sehrohres verändert werden, wenn man dieselben Farben in derselben Ordnung durch dasselbe erblicken will. Ehe man den Zinkstreifen der Einwirkung der Wärme aussetzt, stellt man das Sehrohr so, dass ein gewisses, sehr in die Augen fallendes Farbenverhältniss, z. B. das Rothe dritter Ordnung, im Mittelpuncte steht, und man bemerkt sich den zu dieser Stellung gehörenden Grad auf dem eingetheilten Bogen und dessen Nonius. Nachdem man die Wärme hat auf den Zinkstreifen einwirken lassen, stellt man das Sehrohr wieder auf dieselbe Farbe und liest wiederum den Grad auf dem Bogen ab. Aus der Verschiedenheit der Grade kann die Veränderung in der Dicke der Luftlamelle oder die der Länge des Zinkstreifens leicht berech-

net werden, und es liesse sich leicht eine Tafel einrichten, worauf man die Wärmeveränderungen sogleich ablesen könnte. Man hat durch vergleichende Versuche gefunden, dass dieses Instrument *wenigstens* eben so feine Wärmeveränderungen angeben kann als Melloni's berühmter thermo-elektrischer Wärmemesser. Aber Jerichau's Wärmemesser ist auch passend zu mannigfaltigen Versuchen, wozu Melloni's, welcher jedoch für gewisse Zwecke der passendste sein möchte, sich nicht eignet. Man wird mit Hülfe dieses Instrumentes sehr bequem die Ausdehnung der Körper durch die Wärme messen können, selbst wenn man nur kleine Stücke von denselben sich verschaffen kann. Man wird auch mit demselben die Ausdehnung der Krystalle nach den verschiedenen Richtungen messen können, und Mitscherlich's Entdeckungen über die ungleiche Ausdehnung der verschiedenen Krystallaxen, welche er auf eine weniger bequem anwendbare Weise machte, werden so leicht auf eine zahlreiche Menge von Körpern sich ausdehnen lassen.

Es lassen sich nicht leicht alle Folgen voraussehen, wozu ein solches Hülfsmittel, wie dieser neue Wärmemesser, führen kann, aber die Andeutungen, welche wir hier gemacht haben, sind schon hinlänglich, um dessen Wichtigkeit darzulegen. Der Entdecker ist noch beschäftigt, um verschiedene Verbesserungen bei diesem Instrumente anzubringen.

IV. Oersted, über Capillarität.

Die experimentellen Untersuchungen über die Wirkungen der Haarröhrenkraft sind bis jetzt in sehr enge Grenzen eingeschränkt gewesen, da man beinahe ausschliesslich nur Röhren oder Platten von Glas benutzt hat, ungeachtet es wichtig sein würde, die Haarröhrenwirkung auch mit Hinsicht auf undurchsichtige Körper und namentlich auf Metalle prüfen zu können. Conferenzrath H. C. Oersted hat eine Vorrichtung vorgeschlagen, wodurch diese Einschränkung wegfällt. Er geht aus von der Thatsache, dass die Höhe, wozu eine Haarröhre eine Flüssigkeit hebt, nur auf dem Durchmesser der Röhre an *der* Stelle beruht, wozu die Oberfläche der Flüssigkeit gehoben wird, und durchaus nicht auf der Weite der Röhre in ihren niedriger belegenen Theile. Er gebraucht deshalb zu der Un-

tersuchung eine weite Glasröhre, deren oberes Ende mit einer durchbohrten Platte desjenigen Körpers bedeckt ist, dessen Haarröhrenkraft untersucht werden soll. Wenn man sich eine solche Glasröhre denkt, bedeckt mit einer durchbohrten Platte und angefüllt mit einer Flüssigkeit, mit ihrem offenen Ende in eine Flüssigkeit von derselben Beschaffenheit gestellt, so wird das in die Deckplatte gebohrte Loch der Sitz sein für die Haarröhrenkraft, welche die Flüssigkeit in der Röhre höher hält als ausserhalb derselben. Durch allmähliges Ausschöpfen der Flüssigkeit, welche sich ausserhalb der Röhre befindet, kann man den Punct treffen, wo die Haarröhrenkraft nicht länger im Stande ist, die Säule der Flüssigkeit in der Röhre zu tragen. Der Abstand der Deckplatte von der ausserhalb sich befindenden Flüssigkeit in dem Augenblicke der Trennung ist dann das Maass für die Haarröhrenkraft in dem gegebenen Falle. Man sieht leicht, dass diese Art von Versuchen auf verschiedene Weise ausgeführt werden kann. — Oersted hat es für passend gefunden, von dieser, beim ersten Anscheine natürlichsten Einrichtung abzuweichen, so nämlich, dass er die Röhre unten eine Biegung machen und in Verbindung mit einer *andern* Röhre stehen lässt, in welcher die Oberfläche der Flüssigkeit nicht unter einem merklichen Einflusse der Haarröhrenkraft steht. Diese beiden Röhren setzt er noch in Verbindung mit einer dritten, worin eine Art von Stempel die Flüssigkeit zum Steigen oder Fallen bringen kann. Die ganze Einrichtung besteht also in 3 mit einander verbundenen Röhren: eine mit der durchbohrten Deckplatte, welche niedriger ist als die anderen, eine Vergleichungsröhre, worin man sieht, wie hoch die Flüssigkeit ohne Haarröhrenkraft stehen würde, — und eine Röhre mit dem Stempel, wodurch man die Flüssigkeit in der Vergleichungsröhre zum Steigen oder Fallen bringen kann. Man beginnt den Versuch, nachdem man die Platte auf die erste Röhre gelegt hat, damit, dass man die Flüssigkeit in die Höhe treibt, so dass dieselbe durch die enge Oeffnung in der Platte hindurchdringt. Die Kraft, welche die Flüssigkeit überzulaufen hindert, kann durch die Höhe der Wassersäule in der Vergleichungsröhre gemessen werden. Wenn man darauf die Flüssigkeit in der Vergleichungsröhre sinken lässt, so wird auch die Flüssigkeit in der Oeffnung der Deckplatte sich senken, und in dem Augen-

blicke, wo sie sich von derselben losreissen will, hängt sie an dem untersten Rande dieser Oeffnung. Es versteht sich, dass die Dicke der Platte sowohl als der Durchmesser der Oeffnung in derselben genau gemessen ist und dass man eine Einrichtung hat, um das Steigen und Fallen in der Vergleichungsröhre zu messen. Der Stempel besteht blos in einem Glascylinder, welcher mit Leichtigkeit auf und nieder bewegt werden kann in der Röhre, worin er sich befindet, und dadurch die Höhe der Flüssigkeit verändern. Bis jetzt hat Oersted noch nicht Gelegenheit gehabt, recht zahlreiche Versuche nach dieser Methode auszuführen, doch hat er eine ziemlich bedeutende Anzahl von Versuchen mit Wasser und mit Quecksilber angestellt und dabei Oeffnungen von ziemlich ungleichem Durchmesser gebraucht, so wie auch Platten von verschiedenen Körpern, namentlich von Metallen und von Glas. Gleiche Oeffnungen in Deckplatten von amalgamirtem Kupfer und von Glas hoben das Wasser zu einer gleichen Höhe empor. Quecksilber wurde von durchbohrten Platten von amalgamirtem Kupfer ungefähr $^3/_4$ so hoch wie Wasser gehoben, woraus folgt, dass die Haarröhrenkraft ein über 10 mal so grosses Gewicht von Quecksilber trägt als von Wasser. Da Oersted für's Erste nicht Gelegenheit erhalten wird, alle die Anwendungen von dieser neuen Einrichtung zu machen, welche er beabsichtigte, so würde es ihm angenehm sein, wenn er dieselbe von anderen Physikern angewandt sähe. Oersted hatte die hier beschriebene Einrichtung schon vor 2 Jahren sich ausgedacht, und er zeigte im Jahre 1839 Versuche mit derselben bei der Versammlung der skandinavischen Naturforscher in Götheborg. Aber das Instrument war damals noch nicht zur gehörigen Vollkommenheit gebracht worden. In der Versammlung zu Copenhagen im Jahre 1840 zeigte er zwei verschiedene neue Ausführungen von diesem Instrumente, eine für Wasser und eine andere für Quecksilber, welche jedoch in ihren wesentlichen Theilen nicht von einander abwichen. Beide hat er auch vorgezeigt in der Gesellschaft der Wissenschaften.

V. *Oersted, über eine neue elektrische Wage.*

Oersted hat gleichfalls der Gesellschaft eine neue Einrichtung der *elektrischen Wage* vorgezeigt, bestimmt für sehr

schwache Grade der Elektricität. Die Wagestange besteht in einem dünnen Messingdraht, welcher an einem Faden aus dem Seidenwürmgespinnst hängt. Um ihm eine bestimmtere Richtungskraft zu geben als die ist, welche er von der Drehungskraft eines einzigen Seidenfadens erhalten kann, ist er vermittelst eines kleinen Stahldrahtes, dem man einen ganz schwachen Magnetismus mitgetheilt hat, an dem Seidenfaden befestigt. Die Wagestange hängt in einem Glascylinder, durch dessen Deckel ein gebogener Metalldraht geht, isolirt von demselben durch Gummilack und Glasröhren, und dessen Enden auf solche Art mit der Wagestange in Berührung kommen, dass das eine dieselbe auf der rechten Seite berührt, das andere auf der linken. Indem also der Metalldraht Elektricität annimmt, geht diese sogleich über in die Wagestange und bringt eine Drehung hervor. Wenn die magnetische Richtungskraft so gering ist, dass sie kaum bemerkt wird, zeigt diess Elektrometer eine ausserordentliche Feinheit. Um sehr schwache elektrische Wirkungen zu entdecken, theilt man zuerst eine Elektricität der Wagestange mit, welche diese um einige Grade dreht. Ein Körper, welcher dieselbe Art Elektricität besitzt, bringt dann, wenn er genähert wird, eine sehr bedeutende Vergrösserung in der Abweichung hervor. Die Elektricität, welche isolirte Zink- und Kupferplatten nach der Berührung und Trennung zeigen, wird auf diese Art sehr kenntlich, ohne Hülfe des Condensators. Um desto bequemer auch die kleinsten Grade der Abweichung sehen zu können, kann man die eine Spitze der Wagestange durch ein Mikroskop betrachten, worin ein Seidenfaden senkrecht angebracht ist.

LXIV.

Ueber die bei der Verbrennung des Diamants zurückbleibende Asche.

Von

Dr. A. PETZHOLDT.

Bekanntlich verbrannten Erdmann und Marchand Behufs der genauern Feststellung des Atomgewichtes des Kohlenstoffes Diamanten und erhielten dabei, eben so wie die Herren

Dumas und Stass, gewisse Rückstände, von ihnen „*Asche*" genannt. Ein Theil dieser Rückstände nun wurde mir zur fernerweitigen Untersuchung überlassen, deren Resultat ich mir in Folgendem mitzutheilen erlaube, um so lieber, als der Gegenstand nicht allein vermöge seiner Neuheit und Seltenheit Interesse darbietet, sondern auch des Aufschlusses wegen, den er in Betreff der einstigen Bildung der Diamanten aus dem Organischen vielleicht zu geben vermag.

Schon in der ersten Mittheilung ihrer Versuche (s. dieses Journ. Bd. XXIII. H. 3. S. 168) sagen die oben genannten Herren von diesen Aschenresten, dass sie sehr gering und bei kleinen Diamantstücken kaum wahrnehmbar waren und dass sie aus einer röthlichen Substanz bestanden, deren Theile bisweilen eine glänzende Oberfläche zeigen, so, als ob sie bereits gebildet in den Rissen des verbrannten Minerals eingeschlossen gewesen wären. Ich habe dieser vorläufigen Notiz nur hinzuzufügen, dass die Masse dieses Rückstandes allerdings nur sehr gering war, indem von 5,6344 Gr. Diamant nur 0,0072 Gr. erhalten wurden, und dass die röthliche Substanz desselben der Hauptsache nach sich als eine Unzahl der kleinsten Schuppen, Blätter und Splitter auswies, denen nur höchst selten derbere und mehr rundliche Stückchen beigemengt waren, wie auch, dass die Farbe dieser in Masse beisammen liegenden, verschiedenartig gestalteten Körper wohl mehr eine dunkelrothbraune genannt zu werden verdient.

Auf einer Glasplatte ausgebreitet und unter dem zusammengesetzten Mikroskope betrachtet, erkannte man genau die so eben angedeutete Verschiedenheit der Form dieser Körper (Schuppen, Blätter, Splitter u. s. w.) eben so wie auch nur erst auf diese Weise klar wurde, wie der eine schwarz und undurchsichtig, der andere schwarz, in's Braune und Durchscheinende übergehend, der dritte durchsichtig, hellbraun und in's Gelbe schweifend, der vierte gelb und wieder andere ganz weiss waren. Nur wenige zeigten eine matte Oberfläche, die meisten dagegen glänzten ziemlich stark, am stärksten einige schwarze und undurchsichtige.

Die innere, durch's Mikroskop erforschbare Structur anlangend, so erschien dieselbe ebenfalls verschieden, obwohl in einer solchen Weise, dass man keineswegs die eine Structur

r den gelben Splittern und eine andere etwa den schwarzen
ler braunen als ihnen eigenthümlich erkennen konnte, viel-
ehr machten sich die Structurverschiedenheiten an allen ohne
nterschied bemerkbar. Vermisst wurde sie nur aus begreif-
chen Gründen an den vollkommen undurchsichtigen; körnig er-
hien sie am häufigsten bei den durchsichtigen weissen, streifig,
ie gefaltet, bei den gelben. Hin und wieder lagen schwarze
lassen, wie Körner und Klumpen, in der Substanz der durch-
chtigen Splitter und Blätter zerstreut und gaben dem Ganzen
n braunes Ansehen, wenn man sie ohne Mikroskop betrach-
te. Der vor Allem wichtigste Umstand war jedoch unstreitig
er, dass an nicht wenigen solcher Körper ein feines schwar-
es oder dunkelbraunes Netzwerk nicht zu verkennen war, mit
echsseitigen Maschen, bisweilen mehrfach übereinander liegend,
enau wie man es bei der mikroskopischen Untersuchung des
flanzenparenchyms zu sehen gewohnt ist. Nicht selten erschien
s in einem der Auflösung nahen oder darin begriffenen Zu-
ande, so dass einzelne Theile dieses Netzwerkes anfingen,
urch Ineinanderfliessen zu verschwimmen und undeutlich zu
erden, während es an denselben Stücken in einiger Entfer-
ung davon noch sehr deutlich erhalten war. Ich gestehe, dass
etz des Befremdenden ich mich des Gedankens nicht habe ent-
chlagen können, es seien diese Netzwerke und die damit in Ver-
indung stehenden schwarzen Substanzen nichts weiter als ve-
etabilische kohlige Reste, deren Verbrennung, gleichzeitig mit
er des Diamants, nur dadurch verhindert werden konnte, dass
ie von einem der Verbrennung unfähigen Körper umschlossen
aren.

Die vermittelst des Löthrohres angestellte mikrochemische
Untersuchung eines Theiles dieser Diamantenrückstände ergab
Kieselerde mit Spuren von Eisen, denn von der Soda wurden
ie unter Brausen vollständig gelöst und mit Borax erhielt
ch eine klare, schwach grün gefärbte Perle. Die mit Soda
rhaltenen unklaren Perlen *) wurden mit Salzsäure behandelt,

*) Es verdient erwähnt zu werden, dass es mir mit Soda nicht
lücken wollte, eine Perle zu erhalten, die bei der Abkühlung klar
lieb; immer hatte ich Ueberschuss an Soda, und die Versuche so oft

welche dieselben unter Brausen und Abscheidung von Kieselerde löste; sie färbte sich dabei gelb und liess einen Gehalt an Eisen durch die bekannten Reagentien auch auf nassem Wege deutlich erkennen.

Wenn endlich Erdmann und Marchand die Meinung aussprechen, dass es ihnen geschienen hätte, als ob die beschriebenen Körper bereits gebildet in den Rissen der zu verbrennenden Diamanten (die der Mehrzahl nach gelblich oder rauchgrau gefärbt waren) eingeschlossen gewesen wären, so muss ich dieser Ansicht nur beistimmen. Zwar habe ich die verbrannten Diamanten, denen die vorliegenden Reste angehören, vor ihrer Verbrennung nicht untersucht, allein ich habe, nachträglich auf diesen Umstand aufmerksam gemacht, die Diamanten des Dresdner grünen Gewölbes und die kleineren der Dresdner königl. Mineraliensammlung untersucht und in mehreren genau dieselben Splitter und Blätter (wohl zu unterscheiden von Rissen und Sprüngen) entdeckt, wie solche nach der Verbrennung zurückblieben. Namentlich zeigt der unter No. 17 aufgeführte blaue und der unter No. 16 eingetragene braune Diamant des grünen Gewölbes diese Erscheinungen, obwohl wegen der Grösse der Steine eine genaue mikroskopische Untersuchung unmöglich ist; allein der in der königl. Mineraliensammlung unter No. 22 im Katalog eingetragene kleine nelkenbraune Diamant lässt in dieser Beziehung nichts zu wünschen übrig. Er ist von mir einer genauen mikroskopischen Untersuchung unterworfen worden, und in seiner Mitte liegt ein kleines braunes durchsichtiges dreieckiges Blättchen, an welchem sogar Theile jenes oben erwähnten Netzwerkes, obwohl schon im Zustande der Auflösung begriffen, erkannt werden können. Es dürfte angemessen erscheinen, dass auch von Anderen, denen sich Gelegenheit darbietet, Diamanten zu untersuchen, dieser Gegenstand schärfer in's Auge gefasst würde, vielleicht, dass sich noch Wichtiges herausstellt. Namentlich wäre es interessant,

---

zu wiederholen, bis ich das gewünschte Resultat erhalten hätte, hielt ich für unthunlich, da mir so sehr wenig Substanz zur Untersuchung zu Gebote stand, wovon ich den grössten Theil zu schonen versprochen hatte, damit auch Andere später mikroskopische Untersuchungen daran vornehmen können.

ermitteln, wo jene zwei russischen Diamanten sich befinden ögen, von denen Parrot in einer Notiz: *„Ueber Diamanten s Uralgebirges“* (wenn ich nicht irre in Froriep's *Notizen*) richt, die ihm um deswillen besonders merkwürdig waren, eil sie im Innern schwärzliche Flecke besassen, von denen arrot meint, es sei wahrscheinlich Kohlenstoff gewesen. Er t dieselben nicht mikroskopisch untersucht und sagt nur, es üsse (ob Kohlenstoff oder nicht) blosse Vermuthung bleiben, es nicht erlaubt würde, die Diamanten zu zerbrechen.

Die Entstehung des Diamants anlangend, ist vorliegende ntersuchung wohl im Stande, eine anderweitige Stütze der Entehung des Diamants aus dem Organischen zu begründen, für welche ch Liebig in seiner *Organ. Chemie* auf S. 286 folgendermassen ausspricht: „Die Wissenschaft bietet in allen Erfahrunen, die man kennt, ausser dem Processe der Verwesung, keine nalogien für die Bildung und Entstehung des Diamants dar. lan weiss gewiss, dass er seine Entstehung nicht dem Feuer rdankt, denn hohe Temperatur und Gegenwart von Sauerstoff nd mit seiner Verbrennlichkeit nicht vereinbar; man hat im egentheil überzeugende Gründe, dass er auf nassem Wege, ss er in einer Flüssigkeit sich gebildet hat, und der Veresungsprocess allein giebt eine bis zu einem gewissen Grade friedigende Vorstellung über seine Entstehungsweise.“

LXV.

eiträge zur mineralogischen Kenntniss des Teutoburger Waldes und des Wesergebirges.

Von

RUDOLPH BRANDES und WILHELM BRANDES.

'ortsetzung der Abhandlungen in den Bdn. XIX. u. XX. dies. Journ.)

Der Gegenstand der gegenwärtigen Abhandlung betrifft die here Untersuchung einiger Gesteine aus der Gryphitenformaon der in Rede stehenden Gebirge, worin diese Formation sehr rbreitet ist. Wir führen darüber nur einige einzelne Belege . An der Quadersandsteinkette des Teutoburger Waldes zieht

sie, mehr oder weniger ausgebreitet, als ein schmaler Saum hin und wieder zu Tage stehend, fort. Durch den Zangenbach bei Horn z. B. ist die Reihefolge vom Muschelkalk durch den Keuper und Lias bis zum Quadersandstein deutlich aufgeschlossen. In dem Wesergebirge findet sich in unserer Gegend die Gryphitenformation nicht auf den Höhen der Keupergebirge, sondern an mehreren Stellen an den Bergabhängen und in Thälern und Schluchten sich herabziehend; so namentlich bei Falkenhagen im Silbergrunde, bei Meinberg am Stinkebrink, wo die Schwefelquelle sich findet. Es kommen hin und wieder in diesen Ablagerungen schwache Schwefelquellen vor, so beim Ringe unweit Lemgo und bei Bexten im Amte Schöttmar. Der Schwefelgehalt dieser Wässer ist aber unbedeutend und veränderlich. Sehr wahrscheinlich rührt er von dem Schwefelkies her, der in den Gesteinen dieser Formation sehr verbreitet ist.

Im Thale zwischen Detmold und Meinberg steht diese Formation in der Nähe des Schanzenberges, bei Barntrup und Schönemark, zu Tage; im Begathale am Thronsbache und der Maibolte, und bildet den Hügel zwischen beiden; ferner bei Schwelentrup. Noch findet sie sich nordöstlich von den Sternberger Bergen und verbreitet sich in ziemlicher Ausdehnung bis Bösingfeld. Am ausgedehntesten erscheint sie in der Ebene von Enger, Spenge, Herford und oberhalb Herford, im Lippeschen, in dem Schaara- und Begathale, in den Bauerschaften Lockhausen und Aspe im Amte Schöttmar.

Von den Gesteinmassen, welche die Gryphitenformation bilden, kommen in den hier angezeigten Terrains Schieferthon mit häufigen Thoneisensteinnieren, schwarze bituminöse Mergel mit hin und wieder bedeutenderen Kalkausscheidungen und Schwefelkiesmassen vor. Bleiglanz und Aluminit findet man seltener eingesprengt. Aluminit haben wir in der Gegend der Maibolte bei Lemgo darin gefunden und einzelne grössere Bleiglanzausscheidungen bei Bexten im Amte Schöttmar; am Zangenbach bei Horn kommt Bleiglanz in feineren Einsprengungen darin vor.

In Folgendem wollen wir einzelne dieser Verhältnisse näher untersuchen.

Der Liasschiefer bei Herford.

Dieser Schiefer bildet einen bedeutenden Hügel, als eine Fortsetzung des sogenannten Herforder Berges. Er besteht aus

mehr oder weniger dünnen Schichten, zerbröckelt leicht in unbestimmt eckige Stücke, hat eine schmuzig-bräunliche, an manchen Stellen in's Aschgraue übergehende Farbe, und auf den Kluftflächen ist er meist dunkelbraun, an den Kanten undurchsichtig. Er klebt etwas an der Zunge und zeigt beim Anhauchen Thongeruch. Spec. Gew. 2,99.

Parallel mit den Schichten sind theils lagenweise, theils einzeln vertheilt, platte elliptische Massen abgelagert, auf welche wir speciell zurückkommen werden.

Uebrigens enthält der Schiefer selbst viele kleine Partikeln Schwefelkies eingesprengt.

Analyse.

a) 2 Gr. des feingepulverten Schiefers wurden im Platintiegel mit kaustischem Kali aufgeschlossen, die Masse in Wasser aufgeweicht, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, die Auflösung zur Trockne verdampft und der Rückstand mit salzsaurem Wasser digerirt, worauf Kieselerde zurückblieb, deren Menge 0,998 Gr. betrug.

b) Die von der Kieselerde abfiltrirte Masse gab durch Uebersättigung mit Ammoniak einen Niederschlag, der in 0,331 Gr. Thonerde und 0,364 Gr. Eisenoxyd mit Spuren von Manganoxyd zerlegt wurde.

c) Die zur fernern Analyse noch gehörige Flüssigkeit aus *b* gab durch oxalsaures Kali so wenig als durch phosphorsaures Ammoniak eine Trübung.

d) 2,0 Gr. des gepulverten Minerals wurden mit Wasser ausgekocht und das Filtrat mit Chlorbaryum versetzt; es wurde dadurch eine Trübung erzeugt, die eine Spur Schwefelsäure anzeigte.

e) 1 Gr. des Minerals verlor durch Glühen 0,147 Gr. Der untersuchte Liasschiefer besteht hiernach in 100 Th. aus:

Kieselerde	49,900
Eisenoxyd	18,217
Thonerde	16,550
Wasser	14,700
basischem schwefelsaurem Eisenoxyd	Spuren
	99,367.

Schaliger Thoneisenstein, Eisenniere.

Wir haben oben der ellipsoïdischen Massen gedacht, die man in dem Liasschiefer eingelagert findet und die wesentlich als schaliger Thoneisenstein oder Eisenniere erscheinen. Diese ellipsoïdischen Massen bestehen aus einem mehr oder weniger festen Kern und einer Umhüllung, die beim Anschlagen in mehr oder weniger dünnen Schalen sich ablöst.

Diese schalige Masse hat eine ähnliche Farbe wie das schiefrige Gestein, worin die Nieren eingelagert sind, nur ist sie dunkler und zeigt viele gelbbraune und dunkelbraune Flekken, namentlich auf den Ablösungsflächen; im Innern der Masse bemerkt man diese weniger. Ohne Zweifel rühren diese Flekken von zersetztem Schwefelkies her. In der äussern wie in der innern Masse ist nämlich hin und wieder Schwefelkies in sehr feinen Partikeln eingesprengt.

Der feste Kern besteht meistens auch aus zwei verschiedenen Lagen, von denen die innere eine blaulich-graue Farbe hat und einen graulich-weissen Strich giebt. Der Bruch im Kleinen ist mehr oder weniger dicht, in's Feinsplittrige, im Grossen flachmuschlig, mit scharfkantigen Bruchstücken.

Die Farbe der äussern Masse des Kerns ist stellenweise dieselbe wie die der schaligen Absonderung, stellenweise mehr die der innern Masse, auch hinsichtlich der Härte hält sie die Mitte zwischen beiden. Auch an demselben Stück hat sie eine verschiedene Dicke.

Beim Anschlagen mit dem Hammer springt diese äussere Hülle stellenweise bis auf den innersten blaugrauen Kern weg, während an anderen Stellen eine Partie stehen bleibt. Die Grenze zwischen den beiden Lagen des Kerns ist meist scharf bezeichnet und bildet auf dem Querbruche eine deutlich bezeichnete Linie, auch wenn, wie diess vorkommt, die äussere Masse in die innere tiefer eingreift. Spec. Gew. der innersten Kernmasse = 3,10.

Wenn man die äusserste Schale, wie den Kern, jedes für sich, mit Chlorwasserstoffsäure kocht, so giebt die erhaltene Auflösung des Kerns durch Ammoniak einen grünlich-weissen Niederschlag, der nach einiger Zeit sich dunkler färbt und braun wird, während die Auflösung der Schale durch Ammoniak so-

sich einen hellbraunen Niederschlag giebt, worin man hin und oder auch einige dunkelgrünliche Stellen unterscheidet. Es also klar, dass das Eisen in der Schale und in dem Kerne f zwei verschiedenen Oxydationsstufen sich befindet und dass bei r Verwitterung zu der schaligen Absonderung das Eisen hö- r oxydirt wird.

Sowohl die Kernmasse wie die schalige Absonderung ırde einer Analyse unterworfen.

1) Die innere Masse.

a) 50 Gr. des Minerals wurden im Platintiegel mit kausti- item Kali aufgeschlossen, die geglühte Masse in Wasser auf- weicht, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt und die Auflösung r Trockne abgeraucht, worauf, nach Auswaschen des Rück- ndes in salzsaurem Wasser, 13,6 Gran *Kieselerde* zurück- eben.

b) Die von der Kieselerde in *a* abfiltrirte Auflösung gab rch Uebersättigen mit Ammoniak einen Niederschlag, der in ,11 Eisenoxyd = 19,88 Gr. Eisenoxydul, 10,52 Gr. Thon- le und 0,25 Gr. Manganoxyd zerlegt wurde.

c) Die ammoniakalische Flüssigkeit aus *b* wurde durch alsaures Kali kaum merklich getrübt; durch phosphorsaures nmoniak aber gab sie einen Niederschlag, der 10 Gr. wog d nach dem Glühen, bis sein Gewicht sich nicht mehr ver- derte, 4,5 Gr. phosphorsaure Talkerde hinterliess, die 1,65 '. Talkerde anzeigen.

d) Ein bestimmter Theil des Minerals wurde auf Kohlen- ıre geprüft, aber nur eine Spur derselben bemerkt.

e) 20 Gr. des Minerals verloren durch Glühen 1,7 Gr. e Zusammensetzung des innern Kerns dieser Eisenniere ist ernach:

Eisenoxydul	39,76
Kieselerde	27,20
Thonerde	21,04
Talkerde	3,30
Manganoxyd	0,50
Wasser	8,50
	100,30.

2) Die äussere Masse.

a) 50 Gr. dieser Masse wurden, wie vorher, mit kaustischem Kali behandelt, und nach Zersetzen mit Chlorwasserstoffsäure u. s. w. 20,25 Gr. Kieselerde erhalten.

b) Die salzsaure Flüssigkeit aus *a* gab durch Uebersättigung mit Ammoniak einen Niederschlag, der in 12,50 Gr. Eisenoxyd, 10,25 Gr. Thonerde und 0,20 Gr. Manganoxyd zerlegt wurde.

c) Oxalsaures Kali gab in der aus *b* erhaltenen Flüssigkeit keinen Gehalt an Kalk zu erkennen; phosphorsaures Ammoniak aber brachte einen Niederschlag darin hervor, der 8 Gr. wog und nach dem Glühen 4 Gr. phosphorsaure Talkerde hinterliess, die 1,46 Gr. Talkerde entsprechen.

d) In einem Versuche auf Kohlensäure ergab sich, dass 50 Gr. des Minerals 0,4 Gr. Kohlensäure enthielten.

e) 25 Gr. des Minerals gaben 2,125 Gr. Wasser.

Die Zusammensetzung der äussern oder schaligen Masse dieser Eisennieren ist sonach:

Eisenoxyd	25,00
Kieselerde	40,50
Thonerde	20,50
Manganoxyd	0,40
Talkerde	2,92
Kohlensäure	0,80
Wasser	9,50
	99,62.

Die vorstehenden Analysen des Liasschiefers und der darin vorkommenden ellipsoïdischen Nieren, dieser in Bezug ihrer innern Kernmasse und der schaligen Umhüllung derselben, zeigen, dass alle drei zwar wesentlich dieselben Bestandtheile enthalten, aber in sehr verschiedenen Verhältnissen. Auffallend ist zuerst die Differenz in dem Gehalte an Kieselerde, welcher in dem Liasschiefer 50, in der schaligen Masse der Nieren 40, in der Kernmasse derselben 27 p.C. beträgt. Die Differenzen in dem Gehalte an Thonerde sind weniger in die Augen fallend. Der Schiefer enthält gegen 17, die Schale der Nieren 20, der Kern derselben 21 p.C. Thonerde. Bedeutender ist die Differenz in dem Gehalte an Eisen. Der Schiefer enthält 18, die schalige

Masse der Nieren 25 p.C. Eisenoxyd, die innere Kernmasse 39,76 Eisenoxydul. Die innere Masse der Nieren bietet sonach, auch abgesehen von ihrem Gehalte an Talkerde, eine merkliche Verschiedenheit von der Schiefermasse dar, so dass diese nicht allein durch eine äussere, von der Einwirkung von Luft und Wasser abhängige Veränderung von der innern Substanz der Nieren verschieden ist, sondern ihrem ganzen Wesen nach ein anderes Verhältniss ihrer Bestandtheile darbietet. Dagegen zeigt die Schale, welche den Kern der Nieren umschliesst, eine Zusammensetzung, als wäre sie gewissermaassen ein Gemisch der Kernmasse der Nieren mit der Substanz des Schiefers. Ausserdem ist es ersichtlich, dass die innere und äussere Masse der Nieren dadurch sich unterscheiden, dass die äussere Masse durch Zersetzung von Schwefelkies und höhere Oxydirung des Eisens verändert worden ist, während die innere diese Veränderung nicht erlitten hat. Es möchten die Differenzen in dem Gehalte der Kieselerde, des Eisens und der Thonerde zwischen der Masse des Kerns und der äussern schaligen Absonderung der Nieren und des Gebirgsgesteins darauf hindeuten, dass die innere Masse eine reinere Abscheidung, die schalige ein Gemenge der Kernmasse mit dem Gebirgsgestein sei.

Zinkblende.

In der Substanz der Nieren des Liasschiefers von Herford haben wir ein paarmal ein Mineral eingesprengt gefunden, welches in seiner gelblichen Farbe, dem Diamantglanze, dem blättrigen Bruche und dem Durchgange der Blätter nach, der Blende ganz ähnlich ist. Da wir in unserem Gebirge Zinkblende nur selten, namentlich im Dolomit des Hollenhagen, gefunden haben, so erregte das obige Vorkommen um so mehr unsere Aufmerksamkeit. Leider war die Menge des Minerals so unbedeutend, dass wir nur einige wenige chemische Versuche damit anstellen konnten, um uns zu überzeugen, ob wir wirklich Zinkblende vor uns hatten.

Etwas von dem Mineral wurde auf der Kohle vor dem Löthrohre behandelt, es decrepitirte stark, schmolz nicht und erlitt keine merkliche Veränderung. Mit Soda geglüht, löste es sich nach und nach darin auf, indem die Kohle mit Zinkrauch sich belegte. Man erhielt eine braune Leber, die, in Wasser gegeben, durch Chlorwasserstoffsäure Schwefelwasserstoff entwik-

kelte, der auf Bleipapier sogleich eine dunkelbraune Färbung hervorbrachte. Die chlorwasserstoffsaure Auflösung gab durch kohlensaures Natron kohlensaures Zinkoxyd.

Vielleicht ist es möglich, dass in der Folge grössere Mengen dieses Minerals in gedachtem Gebirge aufgefunden werden. Vorläufig müssen wir uns begnügen, das Dasein desselben darin anzuzeigen.

Versteinerungsmasse eines Ammoniten.

Dieses Exemplar war ein faustgrosses Bruchstück einer beträchtlich grossen Ammonitenversteinerung aus dem Liasschiefer am Zangenbach bei Horn. Die Masse hatte im Innern ganz das Ansehen von thonigem Sphärosiderit, von hellbräunlicher und bräunlich-grauer Farbe, mit einem ziemlich ebenen und flachmuschligen Bruch und eckig-körnigen Absonderungen. Eine 1—2 Linien dicke Schicht einer bräunlich-grauen krystallinischen Masse bildete um den Hauptheil einen Ueberzug, der mit vielen kleinen glänzenden krystallinischen Blättchen von Schwefelkies durchzogen war.

Die innere Masse, wie die des äussern Ueberzuges, wurden, jede für sich, untersucht.

A) Die innere Masse.

a) 25 Gr. des Mineralpulvers verloren durch gelindes Erhitzen über der Spirituslampe 0,25 Gr.

b) 25 Gr. des Mineralpulvers verloren durch starkes Glühen 2,25 Gr.

c) Durch Chlorwasserstoffsäure entwickelten die schwach geglühten 25 Gr. aus *a* noch 7,75 Gr. Kohlensäure.

d) Auf dieselbe Weise gaben die in *b* stark geglühten 25 Gr. noch 5,75 Gr. Kohlensäure.

e) 50 Gr. des ungeglühten Mineralpulvers gaben durch Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure 15,75 Gr. Kohlensäure.

Der Verlust aus *a* und *c* beträgt 32 p.C., der aus *b* und *d* ebenfalls 32 p.C. Der Verlust in *e* zeigt 31,50 p.C. *Kohlensäure* an. Es würden dann 0,5 p.C. für *Wasser* überbleiben.

f) Das stark geglühte Pulver gab beim Uebergiessen mit Chlorwasserstoffsäure einen deutlichen Geruch nach Schwefelwasserstoff zu erkennen. 30 Gr. des Minerals wurden in einer

Glasröhre über der Spirituslampe erhitzt. Die Röhre war mit einem rechtwinklig gebogenen Röhrchen verbunden, worin sich etwas Feuchtigkeit verdichtete, die zwar farblos war, aber doch alkalisch reagirte und an einem mit Salzsäure befeuchteten, darüber gehaltenen Glasstabe Nebel bildete.

g) Wurde das Mineralpulver mit etwas kaustischer Kalilauge angerieben, so war auch in diesem Falle Entwickelung von Ammoniak zu beobachten.

h) 50 Gr. des Minerals wurden mit kaustischem Kali geglüht, die geglühte Masse besass eine sehr dunkelgrüne Farbe. Nach Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure u. s. w. auf bekannte Weise wurden daraus 3,25 Gr. Kieselerde erhalten.

i) Die von der Kieselerde in *h* abfiltrirte Auflösung gab durch Ammoniak einen Niederschlag, aus welchem durch kaustisches Kali 1,75 Gr. Thonerde erhalten wurden, und es blieb Eisenoxyd zurück, dessen Menge, getrocknet, 10,5 Gr. wog. Aus der Hälfte dieses Niederschlages wurde durch Glühen die Menge des wasserleeren Oxyds bestimmt, die auf das Ganze 8,40 Gr. ausmachte. Dieser Theil wurde in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, die Auflösung mit Ammoniak neutralisirt und dann mit benzoësaurem Natron das Eisen daraus abgeschieden. Die von dem benzoësauren Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit gab, auf das Ganze berechnet, 6,30 Gr. kohlensaures Manganoxydul, die 3,90 Gr. Manganoxydul entsprechen. Werden diese von dem oben zu 8,40 Gr. bestimmten Eisenoxyd abgezogen, so bleiben 4,50 Gr. Eisenoxyd. Das Eisenoxyd wurde mit kaustischem Kali einer starken Glühhitze ausgesetzt und nachher die geglühte Masse in Wasser aufgenommen und die Auflösung filtrirt, das Filtrat mit Essigsäure gesättigt und mit essigsaurem Bleioxyd versetzt. Hierdurch wurde ein Niederschlag von phosphorsaurem Blei erhalten, der auf das Ganze 1,57 Gr. betrug, die 0,37 Gr. Phosphorsäure anzeigen und 0,63 Gr. phosphorsaurem Eisenoxyd entsprechen, worin 0,62 Gr. Eisenoxyd enthalten.

Ziehen wir dieses Eisenoxyd von der Gesammtmasse, von 4,50 Gr. Eisenoxyd ab, so bleiben 4,24 Gr. Eisenoxyd übrig, diese aber entsprechen 3,81 Gr. Eisenoxydul.

k) Die in *i* von dem Thon-Eisenoxydgemenge abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit oxalsaurem Kali gefällt, wodurch ein Niederschlag erhalten wurde, der 45 Gr. wog. 10 Gr. dieses

Niederschlages gaben durch Brennen im Platintiegel mit Schwefelsäure 9,50 Gr. schwefelsauren Kalk. Hiernach berechnen sich für die ganze Menge des oxalsauren Kalkes 17,74 Gr. Kalk, die 31,51 Gr. kohlensauren Kalk anzeigen.

l) Aus der vom oxalsauren Kalke abfiltrirten Flüssigkeit wurde durch phosphorsaures Ammoniak die Talkerde gefällt; der Niederschlag betrug, geglüht, 6,52 Gr., die 2,39 Gr. Talkerde enthalten und 4,94 Gr. kohlensaurer Bittererde entsprechen.

Die Bestandtheile dieser Masse sind sonach:

Kohlensaurer Kalk	63 02
kohlensaure Bittererde	9,80
phosphorsaures Eisenoxyd	1,26
Eisenoxydul	7,62
Manganoxydul	7,80
Kieselerde	6,50
Thonerde	3,50
Wasser	1,00
Ammoniakverbindung } organische Substanz }	Spuren
	100,50.

Wir glaubten anfangs, dass auch das Eisen und Mangan an Kohlensäure gebunden seien, indessen ist in dem Versuche *e* der Kohlensäuregehalt nur 31,5 p.C. Die gefundenen 63,02 kohlensaurer Kalk enthalten 26,54 Kohlensäure, und die 9,80 p.C. kohlensaure Bittererde enthalten 5,08 Kohlensäure, was zusammen 31,62 p.C. Kohlensäure ausmacht und genau mit der Bestimmung der Kohlensäure in *e* übereinstimmt.

B) Die äussere Masse.

Diese äussere Schale der Versteinerung bestand, wie bereits bemerkt, aus einer krystallinisch fasrigen Substanz.

a) Ein bestimmtes Gewicht der Substanz wurde in einer kleinen Röhre erhitzt und die Feuchtigkeit in einem damit verbundenen Röhrchen aufgefangen. Sie war zu unbedeutend, um dem Gewichte nach bestimmt zu werden.

b) 25 Gr. des Mineralpulvers gaben durch Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure 10,5 Gr. Kohlensäure zu erkennen.

c) 25 Gr. des Mineralpulvers wurden mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, worin sich dasselbe, bis auf einen geringen

Rückstand, auflöste. Ungelöst blieben einige metallisch glänzende Flitterchen, die sich gut absetzten. Die trübe Flüssigkeit, die einen darin fein vertheilten Stoff suspendirt hielt, wurde von jenem Absatze abgegossen, dieser abgespült und endlich in einem Porcellanschälchen getrocknet. Unter der Loupe ergab sich dieser Absatz deutlich als ein Gemenge von kleinen Quarzkörnern und Schwefelkies zu erkennen, welches 0,75 Gr. wog. Durch Behandeln mit Salpetersäure erhielt man unter Entwikkeln rother Dämpfe eine Auflösung, die von den ungelösten Quarzkörnern getrennt wurde, die jetzt 0,25 Gr. wogen. In der Auflösung zeigte Chlorbaryum Schwefelsäure an und Ammoniak schlug Eisen daraus nieder. Der Schwefelkies beträgt demnach 0,5 Gr.

d) Die von dem Schwefelkies und den Quarzkörnern getrennte trübe Flüssigkeit wurde filtrirt und hinterliess auf dem Filter eine bräunlich-schwarz gefärbte schlammige Substanz, die 0,5 Gr. wog und sich im Platintiegel weiss brannte. Sie bestand aus kohlehaltiger Kieselerde.

e) Aus der salzsauren Auflösung aus *d* wurde durch Ammoniak ein Niederschlag erhalten, der aus 0,75 Gr. Eisenoxyd und 0,25 Gr. Thonerde bestand.

f) Die ammoniakalische Flüssigkeit aus *e* wurde in zwei Hälften getheilt. In der einen Hälfte brachte weder Chlorbaryum noch Schwefelwasserstoff eine Veränderung hervor. Die andere Hälfte wurde durch oxalsaures Kali gefällt und ein Niederschlag von oxalsaurem Kalk erhalten, der, getrocknet, 17 Gr. wog und durch Brennen mit Schwefelsäure 15,57 Gr. schwefelsauren Kalk gab, die 6,47 Gr. Kalk enthalten, auf die ganze Menge also 12,94 Gr. Kalk, die 22,99 Gr. kohlensaurem Kalk entsprechen.

g) In der von dem oxalsauren Kalke abfiltrirten Flüssigkeit wurde durch phosphorsaures Ammoniak keine Veränderung hervorgebracht.

Die Bestandtheile dieser Mineralmasse sind sonach:

Kohlensaurer Kalk	91,96
Eisenoxyd	3,00
Thonerde	1,00
Kieselerde, mit kohliger Substanz	2,00
Latus	97,96

Transport	97,96
Schwefelkies	2,00
Quarzkörner	1,00
organische Substanz	Spuren
	100,96.

Die äussere Schale dieser Versteinerung ist also wesentlich von der innern verschieden. Diese ist in Bezug auf die Bestandtheile der Hauptmasse nach dolomitisch, mit Silicaten gemengt, erstere aber besteht wesentlich aus Kalkspath, dem Quarzkörner, Schwefelkies und Silicate in sehr geringen Mengen beigemischt sind; in beiden zeigt sich organische Substanz, in der äussern Schale aber verhältnissmässig mehr.

Kalkstein aus den Liasmergeln der Mergelgrube bei Stukenbrok im Amte Schöttmar.

Dieser Kalkstein findet sich in den schwarzen bituminösen Liasmergeln bei Stukenbrok. Er hat eine braunschwarze, graulich-schwarze und rauchgraue Farbe; auf dem Bruche ist er splittrig und körnig, mit Anlage zum Flachmuschligen. Er ist mit Adern von dichtem Kalkspath durchzogen und enthält häufig Schwefelkies, mehr oder weniger fein eingesprengt. Die Analyse dieses Minerals wurde folgendermaassen angestellt.

a) 25 Gr. des Minerals, in einem geeigneten Apparate erhitzt, gaben nur Spuren von Wasser zu erkennen.

b) 50 Gr. des Mineralpulvers wurden nach und nach in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, wobei 20,75 Gr. Kohlensäure entwickelt wurden.

c) Die Auflösung aus *a* liess ein mit Schwefelkies gemengtes Pulver zurück, welches von der Auflösung getrennt wurde. Dieses Pulver wurde abgeschlämmt und so der *Schwefelkies* rein erhalten, der in einem Schälchen getrocknet wurde und 0,5 Gr. wog. Das davon abgeschlämmte schwarze Pulver wog, getrocknet, 2,5 Gr.; etwas davon, in einer Glasröhre erhitzt, gab farbloses, sauer reagirendes Wasser unter Verbreitung eines schwachen Geruches nach Schwefelsäure; es war also noch eine Spur Schwefelkies eingemengt. Die ganze Masse wurde in einem Platinlöffel geglüht, wodurch sie sich weiss brannte und 1,5 Gr. *Kieselerde* hinterliess; es war also 1 Gr. Kohle verbrannt.

d) Die salzsaure Auflösung aus *c* gab durch Uebersättigen mit Ammoniak einen Niederschlag, der aus 1,25 Gr. Thonerde und 0,25 Gr. Eisenoxyd bestand.

e) Aus der abfiltrirten Flüssigkeit aus *d* wurde durch oxalsaures Kali ein Niederschlag von 77,5 Gr. oxalsaurem Kalk erhalten, der durch Behandeln mit Schwefelsäure 59,2 Gr. schwefelsauren Kalk lieferte, die 24,58 Gr. Kalk enthalten, mithin 43,66 Gr. kohlensauren Kalk anzeigen.

f) Die Salzflüssigkeit aus *e* gab durch phosphorsaures Ammoniak einen Niederschlag, der 4,5 Gr. wog, und nach dem Glühen 2,25 Gr. Dieser Menge phosphorsaurer Talkerde entspricht 0,82 Talkerde oder 1,71 kohlensaure Talkerde.

Der untersuchte Kalkstein besteht sonach aus:

Kohlensaurem Kalk	87,32
kohlensaurer Talkerde	3,42
Thonerde	2,50
Eisenoxyd	0,50
Kieselerde	3,00
Kohle	2,00
Schwefelkies	1,00
organischer Substanz	Spuren
	99,74.

(Fortsetzung folgt.)

LXVI.

Ueber die Quecksilberoxydulsalze.

Von

H. ROSE.

(Aus den Ber. der Berl. Acad.)

Man hat von jeher, und mit Recht, die feuerbeständigen Alkalien für die stärksten aller Basen gehalten. Sie zeigen, neben ihrer Eigenschaft als starke Basen aufzutreten, noch andere Eigenschaften, welche mit dieser in keinem Zusammenhange stehen; aber lange glaubte man, dass sie nothwendig allen stärkeren Basen eigenthümlich sein müssten, und zwar aus keinem andern Grunde als aus dem, dass man sie bei den Alkalien wahrgenommen hatte.

In den Alkalien ist der Sauerstoff mit grosser Verwandtschaft an das Metall gebunden. Lange hielt man es für eine wesentliche Eigenschaft der stärkeren Basen, dass das Metall in ihnen schwer reducirt werden könne. Nur spät und nach langem Widerstreben konnten sich die Chemiker entschliessen, das Silberoxyd für eine starke Base zu halten, und nur deshalb, weil Silber und Sauerstoff im Oxyde nicht mit starker Verwandtschaft verbunden sind. Die Eigenschaften der Oxyde aber, starke und schwache Basen zu bilden und den Sauerstoff stark oder schwach gebunden zu enthalten, scheinen in keinem Zusammenhange zu stehen. In einer grossen Anzahl von Oxyden, wie in vielen Erden, kann der Sauerstoff nur mit der grössten Schwierigkeit und bisweilen nur unvollkommen vom Metall getrennt werden, und doch gehören diese Oxyde oft zu den schwächsten aller Basen.

Die Eigenschaft der Oxyde, starke oder schwache Basen zu bilden, hängt am meisten von der Zahl der Sauerstoffatome ab, mit denen sich ein Atom des Metalles verbindet. Die basischen Eigenschaften eines Oxyds sind um so stärker, je geringer die Zahl der Atome des Sauerstoffes gegen die des Metalles ist, das mit ihm verbunden ist. Von dieser Regel scheinen nur das Kupferoxydul und das Quecksilberoxydul Ausnahmen zu machen, die man ziemlich allgemein zu den schwächeren Basen zu rechnen scheint. Diese Ausnahmen sind indessen nur scheinbare, denn diese beiden Oxyde besitzen eigenthümliche Eigenschaften, welche mit ihrer Eigenschaft als Basen nichts gemein haben, welche aber Ursache sind, dass man sie für schwächere Basen hält als sie in der That sind.

Schon vor sehr langer Zeit suchte ich zu zeigen, dass das Silberoxyd als aus 1 At. Sauerstoff, verbunden mit 2 At. Metall, angesehen werden müsse. In neuerer Zeit hat Regnault bei seinen Untersuchungen über die spec. Wärme einfacher und zusammengesetzter Körper diese Annahme bestätigt und zugleich gefunden, dass auch die feuerbeständigen Alkalien, aus denselben Gründen wie das Silberoxyd, aus 2 At. Metall und 1 At. Sauerstoff zusammengesetzt sein müssen, etwas, das auch aus der von Mitscherlich gefundenen Thatsache folgte, dass mehrere Silberoxydsalze mit den entsprechenden Natronsalzen isomorph sind.

In den Alkalien und dem Silberoxyd müssen wir also dieselbe Zusammensetzung annehmen wie im Quecksilberoxydul und im Kupferoxydul, welche letztere daher zu den stärksten Basen gehören müssten, obgleich man sie bisher für schwache gehalten hat.

Es wird allgemein in den Lehrbüchern der Chemie angegeben, dass das salpetersaure Quecksilberoxydul durch Wasser in ein basisches Salz zersetzt werde. Wäre diess wirklich der Fall, so müsste unbedenklich das Quecksilberoxydul zu den schwachen Basen gerechnet werden, denn das Wasser kann nur schwache Basen aus den Salzen ausscheiden, indem es dann selbst als Base auftritt und schwächere Basen, als es selbst ist, als Oxyd oder als basisches Salz fällt. Nur besonders Basen, die aus einem Doppelatom Metall, verbunden mit 3 At. Sauerstoff, bestehen, werden aus ihren Salzen durch Wasser abgeschieden, und von der grossen Reihe von Oxyden, welche aus 1 At. Metall, verbunden mit 1 At. Sauerstoff, bestehen, zeigt nur das Quecksilberoxyd, das offenbar unter diesen Oxyden die schwächste Base ist, die Eigenschaft, durch Wasser zersetzt zu werden. Dem Quecksilberoxydul ist diese Eigenschaft nur scheinbar eigen.

Man weiss schon seit langer Zeit, dass das Kupferoxydul und das Quecksilberoxydul die Eigenschaft haben, durch Einfluss von mehreren Reagentien in Metall und in ein höheres Oxyd zu zerfallen. Diese Eigenschaft, so wie die, durch den Sauerstoff der Luft höher oxydirt werden zu können, Eigenschaften, welche mit der, als Base aufzutreten, in gar keinem Zusammenhange zu stehen scheinen, sind es, da diese Oxydule dieselben auch in ihren Salzen behalten, durch welche Erscheinungen hervorgebracht werden, die zu dem Irrthume geführt haben, dass die Quecksilberoxydulsalze durch Wasser, wie die Salze schwacher Basen, zersetzt werden.

Es ist eine schon alte Bemerkung, dass bei der Bereitung des Kupfervitriols vermittelst Röstung des Kupfers mit Schwefel und Auslaugung der calcinirten Masse mit Wasser, neben schwefelsaurem Kupferoxyd auch schwefelsaures Kupferoxydul aufgelöst werde, welches letztere sich langsam in der Auflösung in schwefelsaures Kupferoxyd und in metallisches Kupfer

zersetzt, von welchem in den Kupfervitriolwerken sehr bedeutende zusammenhängende Massen erhalten werden können.

Eine ähnliche Zersetzung wie beim schwefelsauren Kupferoxydul findet bei allen Quecksilberoxydulsalzen, nur in einem verschiedenen Grade, statt. Man erhält, wenn man sie mit Wasser behandelt, metallisches Quecksilber, welches sich mit dem unzersetzten Salze, das in den meisten Fällen schwer- oder unlöslich ist, mengt, und ein Oxydsalz. Aber letzteres wird wiederum durch's Wasser zersetzt und erzeugt oft ein basisches Salz. Wird salpetersaures Quecksilberoxydul mit vielem warmem Wasser gekocht, so scheidet sich, ausser metallischem Quecksilber, ein schwerlösliches krystallinisches Salz von citronengelber Farbe ab, das durch Kochen mit mehr Wasser wiederum zersetzt wird und das theils für salpetrigsaures, theils für basisch-salpetersaures Quecksilberoxydul gehalten worden ist; es ist indessen ein Doppelsalz aus salpetersaurem Quecksilberoxyd mit salpetersaurem Quecksilberoxydul.

Dass das Quecksilberoxydul zu den starken Basen gehört, ergiebt sich daraus, dass es mit Kohlensäure ein wasserfreies neutrales, freilich dabei sehr leicht zersetzbares Salz bildet, eine Eigenschaft, die nur sehr starken Basen gemein ist, dass es überhaupt mit Säuren, auch mit sehr schwachen, bestimmtere Verbindungen bildet, als sonst Basen, die man zu den stärkeren rechnet. Die Verbindungen des Quecksilberoxyduls mit den meisten organischen Säuren haben viel Aehnlichkeit mit denen, welche das Silberoxyd mit denselben bildet; sie gehören bisweilen zu den schwerlöslichsten Salzen, doch sind die des Quecksilberoxyduls noch schwerlöslicher als die des Silberoxyds.

LXVII.

Ueber das Atomgewicht des Urans.

Von

EUGEN PÉLIGOT.

(*Compt. rend.* Avril 1841. p. 735.)

Obgleich das Uran seit länger als einem halben Jahrhundert bekannt ist, so ist es doch bis jetzt nur Gegenstand einer kleinen Anzahl von Untersuchungen gewesen. Die Eigenschaf-

ten dieses Metalles sind ungenau bestimmt, und doch zeigt es verschiedene Eigenthümlichkeiten, die wohl werth wären, die Aufmerksamkeit der Chemiker zu fesseln.

Da ich mich im Besitze einer ziemlich bedeutenden Menge von Uranit fand, so unternahm ich das Studium der hauptsächlichsten Verbindungen, die dieser Körper liefern kann. Man weiss, dass der Uranit von Autun ein phosphorsaures Doppelsalz von Uran und Kalk ist und durch seine so einfache Zusammensetzung sich mehr als jedes andere Naturproduct zur Gewinnung dieses Metalles eignet.

Nach den Versuchen von Arfwedson, die von Berzelius bestätigt wurden, wird das Atomgewicht des Urans durch die Zahl 2711,3 dargestellt. „Diess Metall,“ sagt Berzelius, „hat zwei Oxyde, in welchen die Multipla des Sauerstoffes 2 „und 3 sind. Man hat allen Grund, diese Oxyde als $U + O$ „und $2U + 3O$ zu betrachten, weil das Uran, obgleich von „unbedeutendem spec. Gewicht, doch ein sehr hohes Atomge- „wicht hat.“

Da diess Atomgewicht festgesetzt ist, ohne dass man die Analyse eines einzigen der durch diess Metall gebildeten Salze zu Rathe gezogen hätte, so hielt ich es für nothwendig, beim Anfange dieser Untersuchungen die Elementarzusammensetzung einiger unter ihnen zu bestimmen.

Das essigsaure Uranoxyd schien mir die Bedingungen zu erfüllen, die man von einem zur Bestimmung des Atomgewichtes ausersehenen Salze fordert. Dieses Salz krystallisirt in kleinen isolirten durchscheinenden Prismen, die leicht von ihrer Mutterlauge gesäubert werden können; seine physikalischen Charaktere lassen keinen Zweifel an seiner Homogeneität aufkommen. Die Analyse dieses Salzes gab *):

---

*) Folgendes sind die Ergebnisse der Analysen:

Erste Analyse.	*Zweite Analyse.*
2,000 essigsaures Uranoxyd	1,413 essigsaures Uranoxyd
0,433 Wasser	0,586 Kohlensäure
0,827 Kohlensäure	0,309 Wasser.
0,854 essigsaures Uranoxyd	
0,575 gelbes Oxyd.	

	1. Versuch.	2. Versuch.
Kohlenstoff	11,27	11,30
Wasser	21,60	21,16.
Uranoxyd	67,30.	

Zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasser wurden die von den Herren Dumas und Stass zur genauern Bestimmung organischer Elemente angegebenen Verfahrungsweisen angewandt. Nimmt man nun an, dass das analysirte Salz 1 Aeq. Essigsäure und 2 Aeq. Wasser enthält, und geht man von dem durch Dumas und Stass aufgestellten Atomgewicht der Kohle aus, um durch Rechnung das Atomgewicht des Uranoxyds zu finden, so wird sich ergeben, dass diess Gewicht durch die Zahl 1800 bezeichnet werden kann, wie es die folgende Formel ausdrückt:

C_4	=	300,0	11,26
H_{10}	=	62,5	21,09
O_5	=	500,0	
Uranoxyd	=	1800,0	67,65
		2662,5	100,00.

Da es nach Analogien sehr wahrscheinlich ist, dass dieses essigsaure Salz eine Basis mit 100 Th. Sauerstoff enthält, so müsste, wenn diese Versuche genau sind, das Atomgewicht des Urans für die Folge durch 1700 ausgedrückt werden. Die Formel des analysirten Salzes würde sein:

$$C_4H_6O_3, UO, 2HO,$$

während sie nach Berzelius folgendermaassen geschrieben wird:

$$3(C_4H_6O_3, 2HO) U_2O_3.$$

Ich muss übrigens bemerken, dass diese letzte Formel bedingt, dass 100 Th. Salz 68,8 Uranoxyd, 10,8 Kohle und 21,4 Wasser geben, welche Zahlen aber zu sehr von den durch directen Versuch erhaltenen abweichen, als dass es möglich wäre, sie anzunehmen, ohne Gründe beizubringen, die in der Wirklichkeit nicht da sind. Die Analyse des salpetersauren Uranoxyds würde zu denselben Schlüssen führen; die Zusammensetzung dieses Salzes, dessen Stickstoffgehalt, Wasser und Uranoxyd ich direct bestimmt habe, würde durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$NO_5, UO, 6HO.$$

Wenn Uranoxyd UO ist, wird das Oxydul wahrscheinlich

U_2O sein. Das Uran würde also in seinen Oxydationsstufen dieselben Verhältnisse wie das Kupfer zeigen.

Die Zusammensetzung des Oxyduls, die durch Arfwedson direct bestimmt worden ist durch eine Reduction dieses Oxyds mit Wasserstoff, stimmt freilich mit dieser Vermuthung nicht überein. Dieser Chemiker fand, dass darin 100 Th. Uran mit 3,55 Th. Sauerstoff verbunden sind, während nach dem durch oben erwähnte Analysen erhaltenen Atomgewichte 100 Th. Uran 2,90 Th. Sauerstoff aufnehmen müssten.

Arfwedson aber bemerkt selbst, dass seine Versuche viel zu wünschen übrig lassen; es ist nicht wahrscheinlich, dass dieser Chemiker das reine Uranoxydul erhalten haben sollte, denn dieser Körper zeigt eine grosse Neigung, sich weiter zu oxydiren, und es scheint nicht, dass Arfwedson diesen Umstand in Erwägung gezogen hätte.

Ausserdem stimmt die Zusammensetzung, welche dieser Chemiker dem Uranoxyd zugeschrieben hat, recht gut mit der, welche aus der von mir vorgeschlagenen Modification des Atomgewichtes dieses Metalles resultirt. Es sind nämlich 100 Th. Uran mit 5,53 Th. Sauerstoff im Oxyd verbunden, wenn man das alte Atomgewicht lässt; nach dem neuen verbinden sich 100 Th. Uran mit 5,80 Th. Sauerstoff, um denselben Körper zu bilden.

Uebrigens hoffe ich, der Academie bald eine Arbeit über das Uran vorzulegen, in welcher diese verschiedenen Fragen auf directem Wege ihre Lösung finden sollen.

Nachschrift. Seit der Entdeckung des Vanadins wurde es wahrscheinlich, dass das Atomgewicht des Urans ein anderes sei als es die Versuche von Arfwedson und Berzelius bestimmt hatten. Die Regnault'sche Untersuchung über die spec. Wärme der Metalle zeigte bekanntlich eine Abweichung von der Regel, welche auf dieselbe Ursache hinzudeuten schien. Auf Berzelius's Veranlassung hat Hr. Plantamour in dieser Beziehung Versuche angestellt (Journ. Bd. XXIII. S. 230), welche ganz zu denselben Resultaten geführt haben, die ich bei ähnlichen Versuchen erhielt. Ich habe meine Untersuchungen über das Uran nichtsdestoweniger in einer andern Rich-

tung verfolgt und habe Thatsachen aufgefunden, welche ich bald mittheilen werde. Hier will ich nur in Beziehung auf die Reduction des Uranoxyduls bemerken, dass Arfwedson's Versuche genau sind. Dieser fand in 100 Th. Oxydul 3,557 Sauerstoff. Dieselbe Menge wurde von 96,440 Th. Metall beim Verbrennen aufgenommen.

Ich fand, dass 1,4815 Gr. Oxydul bei der Reduction durch Wasserstoffgas 1,4285 Gr. Metall hinterliessen, also 3,57 $\frac{0}{0}$ Sauerstoff enthielten; ferner, dass 1,4428 Gr. Oxydul 1,3905 Gr. Metall hinterliessen, also 3,624 $\frac{0}{0}$ Sauerstoff enthalten hatten. Beim Verbrennen wurden daraus wieder 1,4415 Gr. Oxydul erhalten, also waren 3,607 $\frac{0}{0}$ Sauerstoff aufgenommen worden. Dass diese Reductionen durch Einmengung einer höhern Oxydationsstufe falsche Resultate gegeben haben sollten, ist nicht richtig; es ist jedoch ein anderer Umstand, welcher sie leicht etwas fehlerhaft machen kann, nämlich eine gewisse Menge von condensirtem Wasserstoffgase, welche in dem reducirten Metallpulver zurückbleibt und die man sehr leicht entdeckt, wenn man das reducirte Metall durch Sauerstoff verbrennt. Aus der Menge des gebildeten Wassers kann man keine Correction herleiten, da man nicht weiss, in welcher Gestalt der Wasserstoff in dem Metallpulver enthalten ist. Dieser Umstand, welcher bei allen Reductionen der Metalloxyde, bei denen das Metall nicht schmilzt, eintritt, ist bei der Bestimmung der Atomgewichte auf diese Weise nicht ohne Einfluss; ob er so gross ist, dass die Zahl 5422,72 = 2 Ur nach dem alten Atomgewicht, in 5100,00 = 3 Ur nach dem neuen Atomgew. umgeändert werden muss, wird eine vollständige Untersuchung der Salze dieses Metalles uns bald zeigen.

R. F. Md.

LXVIII.

Bemerkungen über die Zersetzung des Ammoniaks durch die Verbindungen von Stickstoff mit Sauerstoff.

Von

J. PELOUZE.

(Compt. rend. Avril 1841. p. 599.)

Setzt man bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelsäure in Berührung mit salpetersaurem Ammoniak, so löst sich dieses Salz nach und nach, und die Flüssigkeit zeigt keine irgend unvorhergesehene Erscheinung, mag das Verhältniss oder die Concentration dieser Körper sein wie sie wollen, d. h. mögen die Reagentien Schwefelsäure oder Ammoniak oder Salpetersäure im Ueberschusse anzeigen.

Enthält das Gemisch Wasser und man unterwirft es einer Destillation, so gewinnt man einerseits alle Salpetersäure, andererseits die ganze Menge von schwefelsaurem Ammoniak, welche die Theorie angiebt.

Ist dagegen das salpetersaure Ammoniak durch die Hitze all seines Wassers beraubt worden, das es ohne Zersetzung verlieren kann, und man erhitzt es nun in einem sehr grossen Ueberschusse von concentrirter Schwefelsäure, z. B. in seinem 50fachen Gewichte, so verhält sich Alles ganz anders. Das Gemenge entwickelt bei 150° eine sehr beträchtliche Menge von Stickstoffoxydul; es bildet sich Wasser, das mit der Schwefelsäure zusammentritt, und man findet in den Producten dieser merkwürdigen Zersetzung weder Ammoniak noch Salpetersäure wieder. Das salpetersaure Ammoniak verhält sich unter diesen Umständen nicht weniger merkwürdig als unter dem blossen Einflusse der Wärme und liefert das einzige Beispiel einer salpetersauren Verbindung, welche durch Schwefelsäure keine Salpetersäure verliert und zugleich ihre Basis dieser viel beständigern und kräftigern Säure nicht abtritt.

Vermindert man die Menge der concentrirten Schwefelsäure sehr bedeutend und arbeitet z. B. mit 10 Th. Säure und 1 Th. Salz, so zersetzen sich 75 Hunderttheile des Salzes in Salpetersäure und Ammoniak, die 25 anderen in Stickstoffoxydul und Wasser. Vermindert man allmählig die Menge der Schwe-

felsäure, so kommt man endlich dahin, kein oder sehr wenig Stickstoffoxydul zu erhalten, so dass mit 1 Aeq. salpetersaurem Ammoniak und 2 Aeq. Schwefelsäure die Erscheinungen nicht mehr von den gewöhnlichen Regeln der Zersetzung eines Salzes durch eine Säure abweichen. Diese Regeln bleiben auch, wenn man, statt das Gemenge von salpetersaurem Ammoniak mit einem grossen Ueberschusse sehr concentrirter Schwefelsäure bis 160° zu erwärmen, dasselbe auf einer Temperatur zwischen 90 und 120° erhält. Diese Temperatur, die nicht hinreicht, um die Umsetzung des salpetersauren Ammoniaks in Wasser und Stickstoffoxydul zu bedingen, ist dennoch hoch genug, um die durch Schwefelsäure verdrängte Salpetersäure abzudestilliren, und man sieht sie in die Vorlagen kommen, ohne von Stickstoffoxydul begleitet zu sein. Aus den vorhergehenden Thatsachen geht hervor, dass je nach den relativen Mengen von salpetersaurem Ammoniak und Schwefelsäure, je nach der Temperatur des Gemenges, je nachdem es mehr oder weniger Wasser enthält, die Zersetzungsproducte sehr verschieden sind.

Die Analogie liess vermuthen, dass das salpetrigsaure Ammoniak sich auf eine entsprechende Weise verhalten müsste. Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt. Dieses Salz zersetzt sich durch eine grosse Menge concentrirter Schwefelsäure, wie unter dem Einflusse der Wärme, in Wasser und Stickstoff. Das Stickstoffoxyd schien sich zu ähnlichen Reactionen weniger zu eignen; nichtsdestoweniger gelang es mir, dasselbe mit der grössten Leichtigkeit durch Ammoniak zu zersetzen, indem ich mich noch des Mittels einer concentrirten Schwefelsäure bediente. — Ich benutzte die neuerdings von Hrn. Adolph Rose gemachte Beobachtung, dass sich die Schwefelsäure, welche 1 At. Wasser enthält, direct mit dem Stickstoffoxyd verbindet und sehr bedeutende Mengen dieses Gases absorbirt. Ich bereitete mir diese Verbindung, löste in derselben schwefelsaures Ammoniak auf und unterwarf das Gemenge einer Temperatur von 160°. Es entwickelte sich daraus ein ganz reines Stickstoffgas, ohne die mindeste Beimengung von Stickstoffoxyd oder Stickstoffoxydul.

Ich stellte den Versuch noch anders an und liess Stickstoffoxyd in concentrirte Schwefelsäure treten, die mit schwefelsaurem Ammoniak gemengt und zu 150—200° erhitzt war. Das

Stickstoffoxyd wurde zersetzt wie im vorigen Falle, und es entwickelte sich reines Stickstoffgas. Diess Gas ist nur in dem Maasse mit Stickstoffoxyd verunreinigt, als der Strom desselben zu rasch gewesen ist.

Die Zersetzung des Ammoniaks durch Stickstoffoxyd in Anwesenheit der Schwefelsäure ist so leicht, das gewonnene Stickstoffgas so rein und entwickelt sich aus dem Gemenge so regelmässig, dass ich nicht daran zweifle, dass diese Einwirkung von den Chemikern künftig zum Behuf der Bereitung dieses Gases angewandt werden wird. Diess neue Verfahren ist übrigens von grösster Einfachheit, denn man braucht das Stickstoffoxyd nur von käuflicher Schwefelsäure absorbiren zu lassen, dann, wenn man Stickstoff bereiten will, diese Mischung zu nehmen (mit der man sich im Voraus versehen kann), schwefelsaures Ammoniak hinzuzusetzen und das Gemisch zu einer gelinden Temperatur zu erwärmen. Diese Reaction ist vollkommen bequem und lässt als Bereitungsmethode des Stickstoffes nichts zu wünschen übrig.

Was das Oxydul betrifft, das sich entwickelt, wenn man einen Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure mit salpetersaurem Ammoniak erhitzt, so ist es nicht rein; es enthält regelmässig Stickstoff und ist auch bisweilen mit einigen Spuren rother Dämpfe gemengt. Auch ereignet es sich, dass eine sehr kleine Menge Salpetersäure aus dem Gemenge entweicht und sich so durch ihre Flüchtigkeit der weitern Einwirkung des Ammoniaks entzieht. Jedenfalls ist die Hauptreaction, die, welche entschieden alle anderen beherrscht, die Umwandlung des salpetersauren Ammoniaks in Stickstoffoxydul und in Wasser.

Ich habe oben gesagt, dass das salpetersaure Ammoniak, mit seinem 10fachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure erhitzt, mir Salpetersäure in solcher Menge lieferte, dass nur $\frac{1}{4}$ der angewandten Säure zerstört sein musste. Da ich bei dieser Reaction viel Stickstoffoxydul, dagegen nur eine unbedeutende Menge von rothen Dämpfen bemerkt hatte, so brachte mich diess zum Zweifel an der völligen Genauigkeit einer Thatsache, die man in allen Lehrbüchern der Chemie angegeben findet, nämlich dass die Schwefelsäure in concentrirtem Zustande die Salpetersäure in Wasser, dessen sie sich bemächtigt, in Sauerstoff und in salpetrige Salpetersäure zerlege. Dieser Zwei-

fel wurde zur Gewissheit, als ich sah, dass die Salpetersäure sich entwickelte, wenn ein Gemenge von salpetersaurem Ammoniak und einem ungeheuren Ueberschusse an concentrirter Schwefelsäure auf 100° erhitzt wurde. Ich vermischte 500 Gr. sehr concentrirter Schwefelsäure mit 100 Th. Salpetersäure von der Dichtigkeit 1,448. Diess Gemenge destillirte ich langsam und gewann daraus 88 Gr. Salpetersäure von 1,520 Dichtigkeit. Letztere, durch gelinde Wärme des grössten Theils der rothen Dämpfe, welche dieselben gelblich färbten, entledigt, wurde mit ihrem $6\frac{1}{2}$fachen Gewichte sehr concentrirter Schwefelsäure gemengt, ohne dass eine merkliche Temperaturerhöhung eintrat. Diess Gemenge war farblos und verbreitete an der Luft einen sehr dichten weissen Rauch von Salpetersäure. Bei einer Temperatur, die sich nicht über 150° erhob und die man lange Zeit so nahe als möglich an 100° gehalten hatte, destillirten daraus 82 Gr. Salpetersäure über, deren Dichtigkeit noch 1,520 war und deren Siedepunct zwischen 86 und 88° lag. Eine dritte Rectification über Schwefelsäure änderte gar nichts in den Eigenschaften, der Dichtigkeit oder der Farbe der Salpetersäure.

Ich bin zu der Ansicht gekommen, dass man der eigenen Einwirkung der Schwefelsäure viel weniger als der des Lichtes und der Wärme insbesondere den geringen Verlust zuschreiben muss, den man bei der wiederholten Destillation der Salpetersäure über Schwefelsäure erhält. Gewiss ist aber diess, dass man merklich denselben Verlust erleidet, wenn man Salpetersäure mit 1 At. Wasser allein oder über Schwefelsäure destillirt, und dass in beiden Fällen die Menge der rothen Dämpfe dieselbe ist. Die ersten Hydrate der Schwefelsäure und der Salpetersäure scheinen mir ohne Wirkung auf einander zu sein, sie zeigen keine Temperaturerhöhung, wenn man sie vermischt. Nichts beweist, dass eins dieser Hydrate mehr Verwandtschaft zum Wasser hat als das andere, denn wenn die concentrirte Schwefelsäure der schwachen Salpetersäure das Wasser entzieht, was dieselbe mehr als 1 Aeq. hat, so kann ihrerseits auch die Salpetersäure der wässrigen Schwefelsäure das Wasser nehmen.

Die vorstehenden Beobachtungen lehrten mich, mit Vortheil die Schwefelsäure anzuwenden, um Salpetersäure zu concentriren. Um letztere Säure sehr concentrirt zu erhalten, ist es hin-

reichend, die käufliche Säure zwei- oder dreimal über Schwefelsäure gewöhnlicher Güte zu rectificiren, mit der einzigen Vorsicht, dass man das Gemenge nicht über 140—150° erwärmt. Ein leichtes Kochen und zuletzt einige Spuren von braunem Bleisuperoxyd (*oxide puce*), die man zu der destillirten und abgekühlten Säure bringt, reichen hin, derselben die salpetrige Salpetersäure zu entziehen, welche sie enthalten könnte. Uebrigens bleibt in der so geklärten Säure nicht die kleinste Menge von Blei.

Die Eigenschaft des Ammoniaks, durch seinen Wasserstoff die verschiedenen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes, die in Schwefelsäure aufgelöst sind, zu zersetzen, ist einer sehr wichtigen Anwendung zur Reinigung der käuflichen Schwefelsäure fähig. Diese Säure ist häufig mit Stickstoffoxyd und Salpetersäure verunreinigt, deren Anwesenheit in vielen Fällen nachtheilig ist. Man kennt bis jetzt kein schnelles und vortheilhaftes Verfahren, um die Schwefelsäure von diesen Stickstoffverbindungen zu befreien. Schwefelblumen und Kienruss zerstören dieselben, aber ihre Anwendung ist mit solchen Unbequemlichkeiten verbunden, dass man sie verlassen hat. Das schwefelsaure Eisenoxydul hat guten Erfolg, allein man muss die Säure destilliren oder eine beträchtliche Menge von schwefelsaurem Eisenoxyd darin lassen. Das Ammoniak, oder vielmehr das schwefelsaure Ammoniak, vereint alle Vortheile, die bei der Reinigung erwünscht sein können. Die Säuren, welche übervoll von Stickstoffverbindungen sind, werden völlig davon befreit durch ein Halbprocent ihres Gewichtes an schwefelsaurem Ammoniak, und in den meisten Fällen sind 1—2 Tausendtheile hinreichend. Eine schnelle und leichte Probe gestattet die Entfernung der kleinsten Menge von Ammoniak in der gereinigten Säure und die genaue Bestimmung der zur Reinigung der Säure nöthigen Menge von schwefelsaurem Ammoniak. Angenommen nun auch, dass eine Spur von Ammoniak in der Säure zurückbliebe, so würde diess keinen Nachtheil haben. Bei dem jetzigen Preise des schwefelsauren Ammoniaks würde die Reinigung von 100 Kilogr. käuflicher Schwefelsäure nicht über 12—15 Centimes zu stehen kommen. Uebrigens braucht man in dem gewöhnlichen Gange der Fabrication und Concentration dieser Säure gar nichts zu ändern; man braucht nur in die

bleiernen Schalen, worin man die Säure concentrirt, die 2 oder 3 Tausendtheile ihres Gewichtes an schwefelsaurem Ammoniak hineinzuschütten. Diess Salz löst sich auf und die Operation geht wie gewöhnlich vor sich.

Die Stickstoffverbindungen, mit denen die käufliche Schwefelsäure verunreinigt ist, sind Hauptursache der Verschlechterung der Concentrirgefässe aus Platina. Der Anwesenheit dieser Verbindungen muss man die Aenderung des Indigo's zuschreiben, dessen Lösung in Schwefelsäure mit gelben Stoffen untermengt ist, die in gereinigter Säure nicht entstehen. Auch die Reinigung der Oele gelingt, wie man sagt, weniger gut mit Schwefelsäure, die Salpetersäure enthält.

Die Chlorwasserstoffsäure, welche man gewinnt, wenn man Seesalz mit dieser Säure zersetzt, enthält nothwendig Chlor oder Königswasser, was eine Ursache von vielen Unannehmlichkeiten ist. Diese und andere Nachtheile, welche ich stillschweigend übergehe, werden nicht mehr sein, wenn man sich der neuen Reinigungsmethode, die ich vorschlage, bedienen wird.

LXIX.

Untersuchungen über die salpetrige Salpetersäure und die salpetrige Säure (l'acide hypoazotique et l'acide azoteux).

Von

E. PÉLIGOT.

(*Compt. rend. Avril 1841. p. 606.*)

Unter den Verbindungen, die aus der Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff entstehen, giebt es zwei, die salpetrige Salpetersäure und die salpetrige Säure, die, ungeachtet der bedeutenden Arbeiten, deren Gegenstand sie gewesen sind, noch heute einen unbestimmten Charakter und widersprechende Eigenschaften zeigen. Forscht man nun, gestützt auf jene Arbeiten, ob die Existenz beider Säuren im isolirten Zustande angenommen werden darf, fragt man sich, welcher Natur die salpetrigen Dämpfe sind, so ist man genöthigt, einzugestehen, dass die über diese Körper angestellten Versuche nicht genügend sind, um diese Fragen mit Bestimmtheit zu beantworten.

Die zu Rathe gezogenen Schriftsteller geben sehr abweichende Erklärungen der beobachteten Thatsachen. Die einen nehmen an, dass die salpetrige Salpetersäure, d. h. die Säure, die aus 2 Vol. Stickstoff und 4 Vol. Sauerstoff zusammengesetzt ist, die einzige sei, die man isolirt erhalten habe; die anderen meinen, dass die salpetrige Säure aus 2 Vol. Stickstoff und 3 Vol. Sauerstoff gleicher Weise sich im isolirten Zustande vorfinde.

Man weiss, dass die salpetrige Salpetersäure, deren Entdeckung Dulong angehört, durch Erhitzen des salpetersauren Bleioxyds und nach diesem berühmten Chemiker auch durch Zusammentreten von 2 Vol. Stickstoffoxyd und 1 Vol. Sauerstoff entsteht.

Nach Hrn. Mitscherlich kann man durch eine solche Einwirkung eines Doppelvolumens von Stickstoffoxyd salpetrige Säure bereiten und mittelst der Kälte in Gestalt einer grünen, äusserst flüchtigen Flüssigkeit condensiren.

Nach Hrn. Ettling entsteht diese Flüssigkeit durch Berührung einer Salpetersäure von 1,3 mit Stärke *). Bei dem vergleichenden Studium, das ich über die auf so verschiedene Weise erhaltenen Säuren anstellte, musste ich so viel als möglich den zersetzenden Einfluss des Wassers auf diese Producte vermeiden. Man weiss jetzt, wie schwierig es ist, den Strom eines beliebigen Gases vollkommen trocken zu halten.

Durch die Anwendung eines Apparates, der so zusammengesetzt war, dass die Anwendung verbindender Korke, die dem Gase Feuchtigkeit mittheilen, vermieden wurde, entstand durch Berührung von Stickstoffoxyd und Sauerstoff, die beide mittelst Kalilauge und wasserfreier Phosphorsäure getrocknet waren, ein Körper, der bis 9° unter Null fest war und in durchsichtigen Prismen krystallisirte, dessen Auftreten statt der farblosen oder grünen von Dulong und Mitscherlich angegebenen Flüssigkeiten mich sehr überraschte. Dieser Körper, der allein durch directe Verbindung von Stickstoffoxyd und Sauerstoff entsteht, krystallisirt nicht, wenn nicht die Gase vollkommen trocken sind. Bei unseren Versuchen fanden wir diese Bedingung der Trok-

*) Vgl. Rose in dies. Journ. XX. 491.

kenheit nur bei den ersten Litern Gas erfüllt, die in den Trokkenapparat kamen, obgleich derselbe die Ausdehnung eines Meter hatte und wenigstens 1 Kilogr. frisch dargestellter Kalilauge enthielt.

Die Analyse dieses Körpers wurde mit rothglühendem Kupfer angestellt; ich fand, dass er 30,4 p. C. Stickstoff enthielt; er bildet folglich die *Untersalpetersäure* (salpetrige Salpetersäure).

Da aber die salpetrige Salpetersäure, die man durch Erhitzung des getrockneten salpetersauren Bleioxyds erhält, und deren Zusammensetzung Dulong bestimmte, noch bei —18° flüssig ist, musste ich die Ursachen dieses Unterschiedes in den physikalischen Eigenschaften der Säure aufsuchen. Indem ich nun salpetersaures Bleioxyd, das gut getrocknet schien, in einer Porcellanretorte erhitzte und die gebildeten Producte gesondert auffing, erhielt ich anfangs die flüssige Säure, weil das salpetersaure Bleioxyd noch etwas Wasser enthielt, und hernach dieselbe Säure wasserfrei krystallisirt.

In diesem Zustande der Reinheit siedet sie bei 22°, schmilzt bei —9°, aber einmal geschmolzen, war es unmöglich, sie auf's Neue selbst durch eine Kälte von 15 — 17° unter Null fest zu erhalten.

Was die grüne Flüssigkeit betrifft, die man betrachtet als sei sie salpetrige Säure, so habe ich gefunden, dass sie eine sehr verschiedene Zusammensetzung zeigt; diejenige aber, die durch Einwirkung der Salpetersäure auf Amidon entsteht, liefert, wenn man sie einer neuen Destillation unterwirft, anfangs eine grüne Flüssigkeit, die bei +10° zu sieden anfängt und 30,8 p. C. Stickstoff enthält.

Destillirt man diese grüne Flüssigkeit, so ist der Theil, der sich zuerst entwickelt, blau. Dieser siedet bei —2° und enthält 33 p. C. Stickstoff.

Da die salpetrige Säure 37 p. C. Stickstoff enthält, so scheinen diese Flüssigkeiten Gemenge von Untersalpetersäure und salpetriger Säure zu sein.

Dasselbe Gemenge findet sich in dem Producte, das man zuerst bei der Destillation der Untersalpetersäure erhält, der man eine kleine Quantität Wasser hinzugefügt hat; diese Säure wird augenblicklich grün und verwandelt sich, wie im Contact mit

Basen, in Salpetersäure, die an das Wasser tritt, und wasserfreie salpetrige Säure. Bei dem Studium dieser Einwirkung des Wassers auf die Untersalpetersäure kam auch ich zu den Schlüssen, die Hr. Fritsche in einer Abhandlung niedergelegt hat, von welcher ich erst nach Beendigung dieser Arbeit Kunde erhielt.

Endlich bildet sich auch dasselbe Gemenge von Untersalpetersäure und salpetriger Säure durch Zusammenkommen von gut getrocknetem Stickstoffoxyd mit Untersalpetersäure. Beide Körper verwandeln sich in salpetrige Säure, nur war es unmöglich, durch diese Einwirkung reine salpetrige Säure zu erhalten, indem die Untersalpetersäure eine gewisse Beständigkeit anzunehmen scheint, wenn sie mit salpetriger Säure gemengt ist. Dasselbe Gemenge entsteht als secundäres Product aus der Einwirkung von 4 Vol. Stickstoffoxyd auf 1 Vol. Sauerstoff.

Nach diesen Versuchen ist wahrscheinlich, dass man die reine salpetrige Säure wird erhalten können, wenn man beträchtliche Quantitäten dieser Gemenge einer Destillation bei niedriger Temperatur unterwirft. Sammelt man das flüchtigste Product auf, so kann dieses durch neue Rectificationen die salpetrige Säure im Zustande der Reinheit liefern.

LXX.

Chemische Notizen.

Von

Dr. VOGEL jun. in München.

1) Ueber die Unterscheidung der salpetersauren Verbindungen von chlorsauren in verdünnten Auflösungen.

Sehr oft hatte ich Gelegenheit, zu bemerken, dass es dem Anfänger schwer fällt, chlorsaure und salpetersaure Verbindungen, wenn sie in vielem Wasser aufgelöst sind, schnell und mit Sicherheit von einander zu unterscheiden, was um so weniger auffallend ist, da diese beiden Verbindungen in ihrem Verhalten zu Reagentien auf nassem Wege grosse Aehnlichkeit mit einander haben. Die Entfärbung der Indigotinctur z. B. wird bekanntlich durch eine Auflösung von chlorsaurem Kali, so wie

von salpetersaurem Kali, durch Zusatz von Schwefelsäure in gleicher Weise bewirkt, und es ist dabei nicht wohl möglich, zu entscheiden, ob die Entfärbung von einer chlorsauren oder salpetersauren Verbindung herrühre.

Als ein Unterscheidungsmerkmal beider Verbindungen wird die Entwickelung eines gelbgrünen Gases bei der Behandlung eines chlorsauren Salzes mit concentrirter Schwefelsäure angegeben. Ist indessen die Auflösung des Salzes sehr verdünnt, so ist diese Erscheinung vorübergehend und schwer bemerkbar, daher von minder Geübten leicht zu übersehen. Ferner charakterisiren sich die chlorsauren Salze in fester Gestalt auffallend durch die heftigen Verpuffungen ohne Temperaturerhöhung durch blosse Friction, wenn sie mit brennbaren Substanzen vermengt sind, wie z. B. wenn man chlorsaures Kali, Kohle oder Schwefel vermengt und auf dem Ambos mit dem Hammer schlägt.

Da jedoch bei praktischen Uebungen meistens mikrochemisch gearbeitet wird, so misslingt dieser Versuch sehr häufig, um so mehr, wenn die chlorsaure Verbindung nicht gehörig getrocknet oder von anderen Salzen noch nicht vollkommen getrennt war. Eben so ist das Entzünden eines Gemenges einer chlorsauren Verbindung mit Zucker durch Betupfen mittelst eines Tropfens Schwefelsäure aus denselben Gründen oft unsicher.

Es scheint mir daher für die Anfänger in analytischen Versuchen nicht unerwünscht zu sein, in einem einfachen und auch für nicht Geübte leicht auszuführenden Versuche, welchen ich hier mittheilen werde, ein Mittel an die Hand zu bekommen, die chlorsauren und salpetersauren Verbindungen sicher und schnell von einander zu unterscheiden.

Wenn, wie schon bemerkt, die Indigotinctur sowohl von den chlorsauren als salpetersauren Salzen auf Zusatz von Schwefelsäure völlig entfärbt wird, so verhält sich diess anders mit der Lakmustinctur.

Bringt man nämlich in eine Salpeterauflösung einige Tropfen Lakmustinctur, so dass die ganze Flüssigkeit gleichmässig blau gefärbt ist, und setzt alsdann concentrirte Schwefelsäure hinzu, so wird die Lakmustinctur, welche natürlich durch den Zusatz der Schwefelsäure und das Freiwerden der Salpetersäure geröthet ist, keineswegs entfärbt.

Nimmt man aber statt der Salpeterlösung eine Auflösung

von chlorsaurem Kali, so wird die Entfärbung der gerötheten Lakmustinctur durch das gebildete und in Freiheit gesetzte Chlor augenblicklich bewirkt. Durch dieses Verhalten zur Lakmustinctur unterscheidet sich demnach das chlorsaure Kali wesentlich von dem salpetersauren. Ist man daher bei einer Auflösung, welche die Indigotinctur auf Zusatz von Schwefelsäure entfärbt, in Zweifel, ob diess von einer chlorsauren oder salpetersauren Verbindung herrühre, so hat man nicht nöthig, die zu untersuchende Auflösung abzurauchen, den Rückstand zu trocknen und, mit brennbaren Körpern vermengt, auf den Ambos zu bringen, da schon in der wässrigen Auflösung der angegebene einfache Versuch mit Gewissheit für die eine oder andere Verbindung entscheidet.

Um zu sehen, bei welchem Grade der Verdünnung diese Entfärbung der Lakmustinctur durch chlorsaures Kali noch stattfinde, verdünnte ich eine concentrirte Auflösung dieses Salzes, nämlich 1 Th. in 16 Th. Wasser, mit dem doppelten Gewichte Wasser. Die Entfärbung fand in diesem Falle noch eben so gut statt. Bei der Auflösung von 1 Th. chlorsaurem Kali in 64 Th. Wasser ging die Entfärbung etwas langsamer vor sich, und bei 80 Th. Wasser fand sie nicht mehr statt. Die Zersetzung der Indigotinctur dagegen wird bei einer weit grössern Verdünnung noch bewirkt. In der Auflösung eines Theils chlorsauren Kali's in 500 Theilen Wasser war sie noch deutlich wahrnehmbar.

Diese Methode, das chlorsaure Kali vom Salpeter, beide in ihren verdünnten Auflösungen, zu unterscheiden, hat noch den Vortheil, dass, wenn auch mit dem chlorsauren Kali fremde Salze vermengt sind, sie dennoch zu einem sichern Resultate führt. Ich vermengte mehrere Salze, besonders Chlorüre, mit einer Auflösung von chlorsaurem Kali, ohne dass die Entfärbung der Lakmustinctur dadurch gehindert worden wäre.

Durch eine verdünnte Salpeterauflösung erleidet die Lakmustinctur keine Entfärbung auf Zusatz von Schwefelsäure, auch nicht in dem Falle, wenn der Salpeter mit einigen Procenten Kochsalz oder anderen Chlorüren verunreinigt ist, was sehr häufig stattfindet. Nur wenn man eine sehr concentrirte Salpeterlösung mit einer gesättigten Kochsalzlösung vermengt, so wird aller-

dings die Lakmustinctur auf Zusatz von Schwefelsäure ebenfalls entfärbt.

2) Ueber das Verbrennen des Natriums auf Wasser.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass das Natrium, wenn es auf Wasser gebracht wird, den Sauerstoff desselben schnell absorbirt, ohne dass jedoch dabei, wie beim Kalium, eine Feuererscheinung wahrgenommen wird. Ich habe indessen beobachtet, dass das Verbrennen des Natriums auf Wasser ebenfalls unter Feuererscheinung vor sich geht, wenn man ein Stück Natrium, statt auf kaltes, auf kochendes Wasser bringt. Es brennt alsdann in rotirenden Bewegungen und unter starkem Funkensprühen mit gelber Flamme. Es ist nicht einmal nöthig, das Wasser auf den Siedepunct zu erheben, sondern bei 65°C. ist die Erscheinung noch eben so deutlich. In einem Wasser von 55° C. zeigen sich nur anfangs einzelne Funken und bei 50°C. findet das Sprühen nicht mehr statt.

Auf concentrirter Schwefelsäure brennt das Natrium nicht; setzt man aber einige Tropfen Wasser hinzu, so entsteht augenblicklich Entzündung mit lebhafter gelber Flamme in Folge der Temperaturerhöhung durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Wasser. Aus demselben Grunde entzündet sich das Natrium und brennt mit Flamme, wenn es auf ein frisch bereitetes Gemenge von gleichen Raumtheilen Schwefelsäure und Wasser gebracht wird. Ein Theil der Säure wird hierbei vollkommen zersetzt. Es entwickelt sich hierbei auch Schwefelwasserstoffgas, welches deutlich an dem Schwarzwerden eines darüber gehaltenen Bleipapiers wahrzunehmen ist. Uebergiesst man das Gefäss, worin das Brennen des Natriums auf Schwefelsäure vor sich gegangen, mit Wasser und lässt es einige Zeit ruhig stehen, so setzt sich auf dem Boden ein gelbweisses Pulver ab, welches der reducirte Schwefel ist.

Um in Vorlesungen den Unterschied zwischen der Flamme des Kaliums und des Natriums nachzuweisen, kann dieser Versuch mit Vortheil benutzt werden, indem man vergleichsweise auf zwei neben einander stehende Schalen, die eine mit heissem, die andere mit kaltem Wasser gefüllt, das Natrium auf das heisse und das Kalium auf das kalte Wasser legt, so dass nun beide Metalle mit ihren eigenthümlichen Farben brennen.

) *Ueber das Verhalten der wasserfreien Schwefelsäure zu einigen brennbaren Körpern.*

Ueber die wasserfreie Schwefelsäure ist von Wach *) ine Reihe von Versuchen angestellt und mitgetheilt worden, relche ihr Verhalten zum Jod, zu Schwefelblumen und eini-;en anderen Substanzen nachweisen. Um zur vollständigern Kenntiss dieser Säure beizutragen, habe ich es unternommen, einige Körper mit derselben in Berührung zu bringen, deren Verhalen zur wasserfreien Schwefelsäure meines Wissens bis jetzt och nicht bekannt war.

Um eine hinlängliche Quantität wasserfreier Schwefelsäure larzustellen, erhitzte ich deutsche Schwefelsäure in einer Reorte und liess die wasserfreie Säure in kleine Cylindergläser, umgeben mit einem Gemenge aus Eis und Kochsalz, streichen. So oft die Wände des Glases mit weissen Flocken beleckt waren, wurde die Vorlage gewechselt und, hermetisch rerschlossen, in Eis aufbewahrt.

Es war schon früher beobachtet worden, dass sich der Phosphor in wasserfreier Schwefelsäure von selbst entzündet ınd dass dadurch Schwefel aus der Säure abgeschieden wird. Bringt man aber ein kleines Stück Phosphor in eine grössere Quantität Säure, so setzt sich der Schwefel nicht gleich als gelbes Pulver, sondern es entsteht eine blaue Verbindung des Schwefels mit der Schwefelsäure, wie es mir scheint, dieselbe, welche wahrgenommen wird, wenn man Schwefelblumen in die wasserfreie Säure bringt. Der durch den Phosphor abgeschieene Schwefel verbindet sich nämlich mit der im Ueberschusse vorhandenen, noch unzersetzten wasserfreien Schwefelsäure zu ler bekannten blauen Säure. Obgleich hier ein Theil der Schwe-elsäure total zersetzt wird, so bildet sich dennoch eine Portion schwefligsauren Gases, welches durch den Geruch nicht zu verkennen ist. Setzt man noch mehr Phosphor hinzu, so verschwindet die blaue Verbindung und der abgeschiedene Schwe-el setzt sich an den Wänden an. Behandelt man den Rückstand der Verbrennung mit Wasser, so befindet sich in der

*) S. Jahrb. der Chemie u. Pharm. XX. 1.

Auflösung Phosphorsäure und Schwefelsäure. Der unlösliche Rückstand ist Schwefel mit Phosphor und rothem Phosphoroxyd.

Da nach den Versuchen von Wach das Jod mit der wasserfreien Schwefelsäure eine eigenthümliche Verbindung eingeht, so vermuthete ich, dass das Brom in demselben Falle sein werde. Bringt man einige Tropfen Brom in wasserfreie Schwefelsäure, so verwandelt es sich schnell in Dämpfe, welche sich nach einigen Stunden wieder in dunkelbraunen Tropfen ansammeln. Das Brom scheint aber dabei keine dem Jod analoge Veränderung zu erleiden, denn beim Zutritte der Luft entweicht die wasserfreie Schwefelsäure in weissen Dämpfen und das Brom bleibt rein zurück.

Kreosot, mit wasserfreier Schwefelsäure in Berührung gebracht, wird augenblicklich zersetzt. Die Kohle wird frei und legt sich als feines Pulver an den Wänden des Glases an.

Das Eupion wird durch Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure eben so wie das Kreosot zersetzt, nur geht die Zersetzung nicht so schnell vor sich, sondern es dauert einige Stunden, bis die Kohle vollständig ausgeschieden ist.

LXXI.

Literarische Nachweisungen.

Ann. der Physik u. Chemie. Von Poggend. 1841. No. 3.

Darlegung eines neuen Verfahrens, Abdrücke von Medaillen und ähnlichen Gegenständen in metallischem Kupfer durch Druck hervorzubringen. Von G. Osann.

Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Feldspaths und anderer verwandter Gattungen.

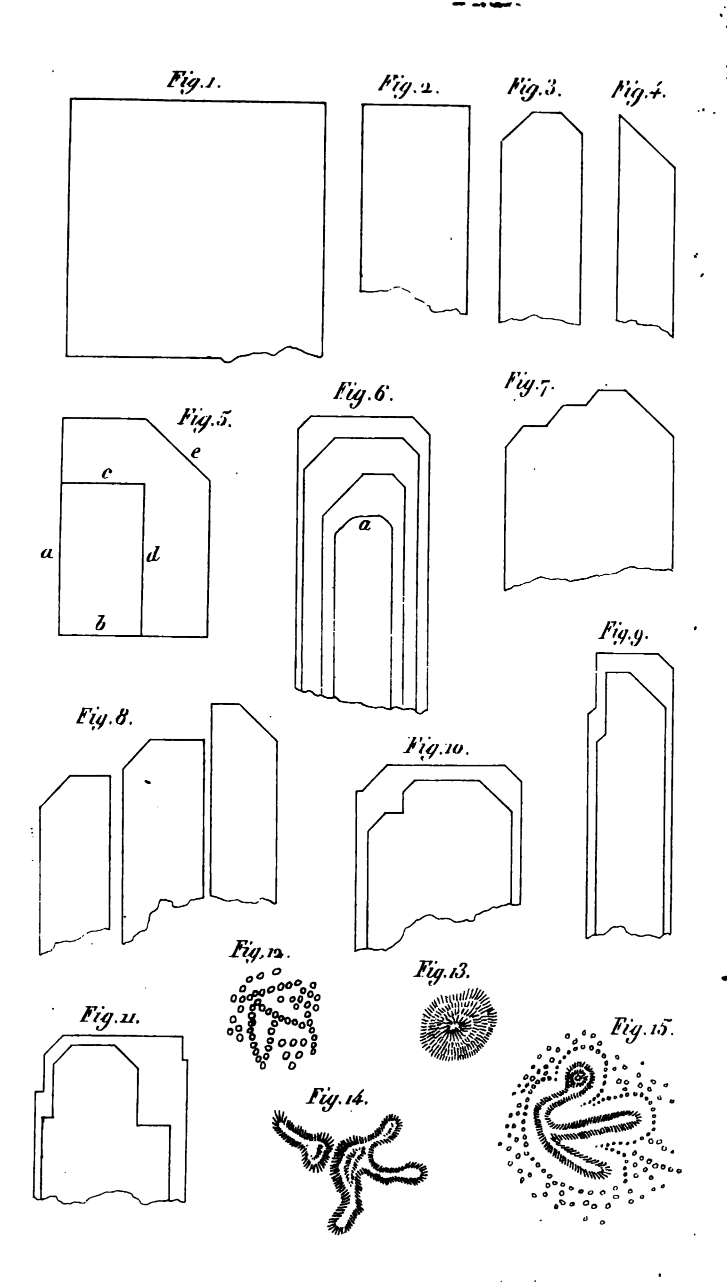
Ueber die Zusammensetzung des Wolframs. Vom Grafen Franz Schaffgotsch. (Enthält Wolframoxyd, nicht Wolframsäure.)

Dieselben. 1841. No. 4.

Ueber die Zusammensetzung des Asbestes am Schwarzenstein im Zillerthale. Von Meitzendorff.

Ueber ferneres Vorkommen des Vanadins in den Kupferschieferschlacken etc. von den Mansfelder Hütten, von Sangerhausen in Thüringen u. der Friedrichshütte bei Reichelsdorf in Hessen. Von C. Kersten.

Guss und Druck von Friedrich Nies in Leipzig.


Fig. 1.
Fig. 2.
Fig. 3.
Fig. 4.
Fig. 5.
a
b
c
d
e
Fig. 6.
a
Fig. 7.
Fig. 8.
Fig. 9.
Fig. 10.
Fig. 11.
Fig. 12.
Fig. 13.
Fig. 14.
Fig. 15.

